



# Grao en Química

## Estudo do envellecemento de máscaras cirúrxicas desbotables

Sandra Carreiras Suárez

Curso 2020-2021

D. Massimo Lazzari, profesor titular da Universidade de Santiago de Compostela, como titor deste Traballo de Fin de Grao.

Informa: que a memoria que se anexa 'Estudo do envellecemento de máscaras cirúrxicas desbotables' presentada por Sandra Carreiras Suárez, foi realizada baixo a súa dirección e supervisión no Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica y Materiales Moleculares (CiQUS).

Considera que constitúe unha memoria do Grao en Química, Traballo de Fin de Grao, autorizando a súa presentación na Facultade de Química da Universidade de Santiago de Compostela.

Para que así conste, expide este certificado en Santiago de Compostela a 4 de Xullo de 2021.

A handwritten signature in black ink, which appears to read 'Massimo Lazzari', is centered on the page. The signature is fluid and cursive.

Asdo: Prof. Massimo Lazzari

# ÍNDICE

1. RESUMO.....	4
1.1 Resumo.....	4
1.2 Resúmen.....	4
1.3 Abstract .....	4
2. INTRODUCCIÓN.....	6
2.1 Historia dos materiais poliméricos.....	6
2.2 Envellecemento dos materiais poliméricos .....	7
2.2.1 Mecanismos de envellecemento de polímeros vinílicos .....	9
2.3 Fabricación das máscaras cirúrxicas desbotables.....	10
2.4 Envellecemento das máscaras cirúrxicas desbotables .....	11
3. OBXECTIVOS E PLAN DE TRABAJO .....	13
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	14
4.1 Materiais.....	14
4.2 Técnicas empregadas.....	14
4.2.1 Estudos de envellecemento acelerado .....	14
4.2.2 Colorimetría .....	15
4.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	16
4.2.4 Espectroscopia FTIR .....	16
4.2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	16
4.2.6 Análise termogravimétrica (TGA) .....	17
4.2.7 Outras técnicas .....	17
5. RESULTADOS E DISCUSIÓN.....	18
5.1 Composición máscaras comerciais.....	18
5.2 Tratamentos de envellecemento acelerado.....	23
5.2.1 Termoenvellecemento acelerado .....	23
5.2.2 Fotoenvellecemento acelerado .....	33
5.3 Envellecemento no medio natural .....	42
5.4 Mecanismo de oxidación.....	45
6. CONCLUSIÓNS .....	48
6.1 Conclusións .....	48
6.2 Conclusiones .....	48
6.3 Conclusions .....	48
7. BIBLIOGRAFÍA .....	49

# **1. RESUMO**

## **1.1 Resumo**

As máscaras cirúrxicas téñense convertido nun requirimento global neste último ano, o cal está contribuíndo ao problema da contaminación por plásticos. Neste traballo estudouse o envellecemento acelerado das máscaras, co obxectivo de simular o proceso natural de degradación e estudar o seu mecanismo. Para acelerar o envellecemento utilizáronse dous métodos de uso común na ciencia de materiais: o termoenvellecemento acelerado e o fotoenvellecemento acelerado. O seguimento levouse a cabo mediante técnicas tradicionais de caracterización dos materiais poliméricos. Tras analizar os resultados, propúxose un mecanismo de oxidación para o compoñente principal. Finalmente, concluíuse que as máscaras se fragmentarán rapidamente e que os anacos xerados ficarán no medio durante máis tempo.

## **1.2 Resumen**

Las mascarillas quirúrgicas se han convertido en un requerimiento global en este último año, lo cual está contribuyendo al problema de la contaminación por plásticos. En este trabajo se estudió el envejecimiento acelerado de las mascarillas, con el objetivo de simular el proceso natural de degradación y estudiar su mecanismo. Para acelerar el envejecimiento se utilizaron dos métodos de uso común en la ciencia de materiales: el termoenvjecimiento acelerado y el fotoenvejecimiento acelerado. El seguimiento se llevó a cabo mediante técnicas tradicionales de caracterización de los materiales poliméricos. Tras analizar los resultados, se propuso un mecanismo de oxidación para el componente principal. Finalmente, se concluyó que las mascarillas se fragmentarán rápidamente y que los trozos generados permanecerán en el medio durante más tiempo.

## **1.3 Abstract**

Surgical masks have become a global requirement during this last year, which is contributing to the plastic contamination problem. In this project, accelerated aging of masks is studied, in order to simulate the natural aging process and to study its mechanism. Two commonly used methods in material sciences were used to accelerate the aging: accelerated thermal aging and accelerated photo-aging. The monitoring was

carried out using traditional techniques for characterizing polymeric materials. After analysing the results, an oxidation mechanism for the main component was proposed. Finally, it was concluded that masks will break rapidly and that the generated pieces will stay in the environment for a longer time.

## 2. INTRODUCCIÓN

As nosas vidas teñen cambiado moito dende que o 11 de Marzo de 2020, a Organización Mundial da Saúde caracterizaba ao COVID-19 coma unha pandemia [1]. Hoxe en día conceptos como confinamento, toque de queda, distancia de seguridade, e máscara, teñen un novo significado no noso imaxinario colectivo.

As máscaras cirúrxicas téñense convertido nun requirimento global neste último ano [2], e a súa produción ten aumentado a un ritmo sen precedentes a nivel mundial [3], para cubrir a necesidade de arredor de 129 billóns de máscaras ao mes [4]. Os materiais empregados na súa fabricación son fundamentalmente polímeros termoplásticos sintéticos [2], polo que o aumento no seu consumo está contribuíndo indubidablemente ao xa alarmante problema da contaminación por plásticos no medio ambiente [3]. Debido á súa estabilidade e durabilidade, os plásticos tenden a acumularse no medio, xa que teñen tempos de degradación moi longos [5]. Estímase que do total dos residuos plásticos xerados dende que comezou a súa produción a gran escala, ao redor de 1950, o 76% (5300Mt) se atopa en vertedoiros ou no medio natural [6]. Os materiais poliméricos dun só uso, como os que conforman as máscaras desbotables, son as principais fontes de microplásticos (partículas con diámetro menor a 5 mm), xa que se degradan e fragmentan baixo as condicións ambientais [3]. Estes macro e microplásticos son unha ameaza non só para os ecosistemas terrestres e mariños, senón para a seguridade alimentaria global, a industria do turismo, o cambio climático, e a propagación de patóxenos [3].

### 2.1 Historia dos materiais poliméricos

É por todos sabido que os polímeros naturais, coma a lá, as peles, as proteínas e glúcidos teñen sido usados polo ser humano dende as súas orixes [7]. As sociedades mesoamericanas do século XVI a.C xa procesaban o caucho; este era queimado en rituais, e utilizado para fabricar figuras, pinturas e pelotas que se utilizaban nun xogo que constituía un evento clave na súa cultura [8]. Non obstante, non foi ata o século XIX d.C, en 1833, que se introduciu o termo polímero (do grego *polys* ‘moitas’ e *meros* ‘parte’) [9]. Foi Berzelius quen o definiu; o polimerismo era unha clase especial de isomerismo no cal dous compostos ca mesma composición podían diferir no seu peso molecular [10]. Posteriormente, en 1922, Staudinger, introduciu o termo macromolécula para definir ás

moléculas orgánicas con enlaces covalentes que forman largas cadeas de máis de  $10^3$  átomos [9]. Comezouse entón a ter en conta o grande tamaño das moléculas destes materiais [9], o cal é a súa característica máis importante xa que dela derivan as súas interesantes propiedades físicas, como a alta viscosidade, o amplo rango de elasticidade, e a alta resistencia [10]. Actualmente o termo polímero utilízase para describir unha substancia composta por moléculas con alta masa molecular que consisten na repetición de unidades estruturais ou monoméricas, conectadas por enlaces covalentes [11].

A produción de polímeros sintéticos en masa comezou durante a Segunda Guerra Mundial, debido á escaseza de outros materiais e á súa versatilidade [6]. Dende entón, a produción aumentou ano tras ano, e hoxe os polímeros sintéticos son ubicuos; atópanse en envases, transportes, aparatos electrónicos, elementos de construción, agricultura, mobles, equipamento deportivo e material de uso médico [6], coma as máscaras cirúrxicas; o baixo coste destes materiais fai que sexa posible a fabricación de produtos dun só uso. Cando a vida destes remata, unha parte deles é reciclada (10%) e outra incinerada (14%), pero a maioría remata en vertedoiros ou no medio natural (76%), como xa se mencionou [6].

## **2.2 Envellecemento dos materiais poliméricos**

Todos os materiais poliméricos, xa sexan naturais ou sintéticos, sofren procesos de degradación, debido ao ataque de diversos axentes ambientais sobre a súa estrutura. Este deterioro, que consiste xeralmente na rotura ou modificación química das cadeas poliméricas, é irreversible, e pode levar consigo a perda das propiedades do material [12].

A ocorrencia deste proceso de degradación é coñecida polos humanos dende que comezou a manipulación dos materiais: a descomposición dos tecidos, da carne, a queima da madeira... Cando os exploradores europeos transportaban o caucho dende a Amazonia ata Europa en barco, observaron que este perdía as súas propiedades elásticas, e chamaron a este proceso envellecemento, xa que ao vir dunha árbore, consideraban que o caucho estaba vivo. Non foi ata moito despois que se investigaron e identificaron as reaccións químicas que causaban este envellecemento [13].

Os procesos de degradación ou envellecemento varían dependendo da estrutura do polímero, da forma na que se fabricou o produto, e das condicións ambientais nas que se utiliza [14]. Diversos factores afectan e promoven este proceso. Tanto a enerxía mecánica,

coma a térmica e a radiación poden iniciar ou acelerar as reaccións químicas que desencadean este deterioro. As enerxías térmica e mecánica actúan sobre todo durante a fabricación do produto do que forma parte o polímero; normalmente empréganse altas temperaturas e procesos de inxección ou extrusión durante o procesado. A radiación, sobre todo visible e UV, actúa maioritariamente durante a vida dos produtos, se estes están expostos á luz solar [12].

Normalmente estas fontes de enerxía actúan en conxunto co osíxeno atmosférico, cuxa acción é a que máis repercusión ten no chamado deterioro ambiental. Tamén a auga pode atacar ás cadeas que teñan grupos funcionais susceptibles de sufrir hidrólise, tanto na cadea principal (coma os presentes en poliamidas e poliésteres), como nos grupos laterais (coma o poliacetato de vinilo, os polimetacrilatos e os poliacrilatos). Ademais, estas reaccións aceléranse na presenza de pequenas cantidades de ácidos e bases, que poden estar presentes nas atmosferas dos medios industriais onde se producen estes materiais [12].

A presenza de contaminantes e impurezas e as irregularidades estruturais a miúdo inician ou acentúan a degradación das cadeas [14], así como tamén o fan diversos produtos químicos aos que os polímeros se ven expostos en certas aplicacións, como tintas, disolventes, metais, deterxentes, e outros [12].

Os efectos finais da actuación de todos estes factores son a diminución do peso molecular do polímero, a modificación química das cadeas, os procesos de reticulación que non se dan no polímero orixinal e outros [12]. A medida que diminúe o peso molecular, o material vólvese quebradizo e é máis susceptible á fragmentación, que aumenta a superficie dispoñible para futuras reaccións [5]. Os pequenos fragmentos de polímeros formados mediante procesos abióticos poden ser degradados por certos microorganismos [5].

Dado que todos os polímeros sofren este deterioro, o cal afecta ás súas propiedades e por tanto condiciona a súa utilidade, habitualmente empréganse certos procesos (maioritariamente a adición de aditivos chamados estabilizantes), para estender a vida útil do polímero. Isto é o que se coñece como estabilización [12].



### 2.2.1 Mecanismos de envellecemento de polímeros vinílicos

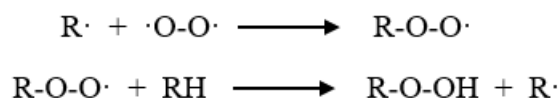
A degradación ou envellecemento dos polímeros depende estritamente das súas características estruturais, e sobre todo de se se trata de polímeros de condensación ou vinílicos. No caso dos polímeros vinílicos, para que comece a degradación, o primeiro que debe ocorrer é a xeración dun radical. Isto sucede habitualmente mediante a rotura homolítica dalgúns dos enlaces da cadea polimérica, debido á acción da enerxía térmica, da radiación UV, ou por esforzo mecánico. Tras este paso, entra en xogo o osíxeno, que é o verdadeiro protagonista deste proceso; deste modo, fálase de degradación termooxidativa, fotooxidativa e mecanooxidativa. Con todo, na realidade, a degradación é un proceso complexo que pode implicar varios dos mecanismos mencionados [12].

Táboa 2.1. Enerxías necesarias para a disociación de certos enlaces presentes nas estruturas poliméricas.

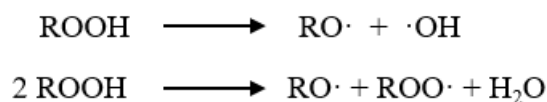
Enlace	E <sub>disociación</sub> (KJ/mol)
C-H	414
C-O	351
C-C	347
C-N	293
O-O	142

Os enlaces principais das cadeas poliméricas son C-C e C-H, pero existen outros en cantidades moi pequenas que se poden romper facilmente, como por exemplo o enlace peróxido (O-O), ou outros relacionados con diferentes defectos estruturais xerados ao longo do procesado ou da mesma síntese (táboa 2.1).

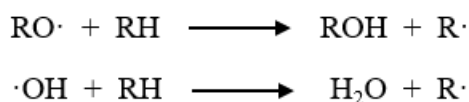
A formación destes radicais inicia o proceso de degradación, que ocorre mediante unha reacción en cadea autocatalítica. A molécula de osíxeno é capaz de actuar sobre os radicais, formando hidroperóxidos, xa que o seu estado fundamental é un triplete. A reacción é lenta ao principio, pero se acelera a medida que se acumulan os hidroperóxidos, tras un período de indución. Posteriormente, estes captan átomos de hidróxeno das cadeas próximas, sendo este proceso máis lento, e o condicionante da etapa inicial.



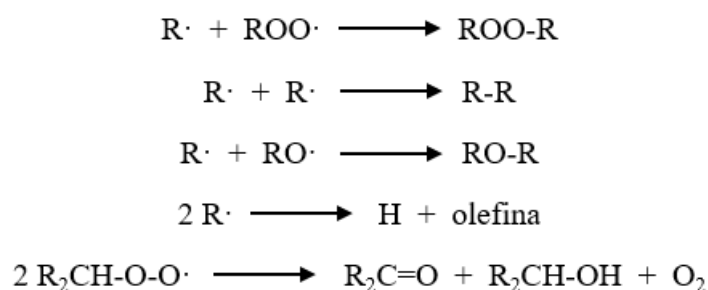
As enerxías mecánica, térmica, ou a radiación, poden incidir nestes hidroperóxidos, formando radicais alcoxi ou hidroxilo,



que ao abstraer átomos de hidróxeno das cadeas hidrocarbonadas, xeran novos radicais.



Estes poden iniciar o proceso outra vez (dando hidroperóxidos ao reaccionar co osíxeno), poden dar lugar a reaccións secundarias (nas que que, sobre todo, se forman ou rompen dobres enlaces), ou, como vemos a continuación, poden dar lugar a procesos de terminación (reaccionando entre si para formar especies non radicalarias).



Os antes mencionados estabilizantes buscan inhibir algún destes procesos. Existen diversos mecanismos, pero maioritariamente se empregan os estabilizantes antioxidantes (que buscan captar os radicais antes de que o faga o  $\text{O}_2$ ), e os fotoestabilizantes (que actúan como filtros da radiación UV, impedindo que actúe sobre as cadeas e que se formen radicais).

### 2.3 Fabricación das máscaras cirúrxicas desbotables

As máscaras desbotables teñen como obxectivo crear unha barreira física entre o nariz e a boca do portador e os potenciais contaminantes do medio [15]. Son resistentes a fluídos, e evitan o paso de virus e bacterias en ambos sentidos [2].

Os materiais utilizados para a fabricación das máscaras desbotables son fundamentalmente polímeros (maioritariamente polipropileno, PP), xunto con metais, colorantes, e tecidos elásticos [15]. Normalmente as máscaras cirúrxicas están compostas por tres capas [2] de tecidos non tecidos (*nonwoven fabrics*), fabricados a partir de fibras

ou filmes plásticos que se unen mediante métodos térmicos, mecánicos, ou químicos, e que son materiais de un só uso [15]. Utilízanse diferentes procesos para a fabricación destes tecidos, sendo os maioritarios o *spunbond* e o *meltblown* [2]. O tecido *meltblown* contén fibras de menor diámetro e ten alta eficiencia de filtración, polo que se utiliza na capa intermedia, que é o verdadeiro filtro, mentres que o *spunbond* presenta filamentos máis grosos e é máis resistente, e por iso se emprega nas capas interna e externa [2]. A capa interna ten fibras máis suaves, e a externa ten propiedades hidrofóbicas [2].

## 2.4 Envellecemento das máscaras cirúrxicas desbotables

Ao seren as máscaras produtos dun só uso, cunha vida útil de horas, a súa degradación se producirá maioritariamente cando queden expostas ás condicións ambientais no medio natural ou nun vertedoiro. De feito, non cómpre fixarse moito para ver máscaras usadas en diversos escenarios (Fig. 2.1): na cidade, na praia, no monte, en estanques, no mar...



Fig. 2.1. Imaxes de máscaras desbotables usadas que fican expostas ás condicións ambientais.

Xa que no medio ambiente as temperaturas son moderadas, os factores que máis contribúen á degradación son a luz solar e o osíxeno atmosférico [5]. As fibras que conforman os tecidos non tecidos teñen unha alta relación superficie/volume, polo que se espera que sexan máis propensas ao fotoenvellecemento que os materiais máis compactos [16]. Alén diso, durante a súa fabricación, as máscaras están sometidas a tratamentos térmicos e mecánicos [15], o que pode iniciar e acelerar a súa degradación [16]. O mecanismo polo cal ocorre esta degradación é semellante ao mencionado anteriormente, pero non existen estudos concretos no caso das máscaras.

A degradación destes materiais podería ser beneficiosa para a protección do medio ambiente [16], polo que é interesante estudar o porvir das máscaras que fican e ficarán no medio, baixo as condicións ambientais.

### **3. OBXECTIVOS E PLAN DE TRABALLO**

Este traballo centrouse no estudo do envellecemento acelerado de máscaras cirúrxicas desbotables representativas das diferentes tipoloxías comerciais, co obxectivo de simular o proceso natural de degradación e estudar en detalle o seu mecanismo. Para acelerar o envellecemento utilizáronse dous métodos de uso común na ciencia de materiais: o termoenvellecemento acelerado e o fotoenvellecemento acelerado [7].

O seguimento levouse a cabo mediante o uso de técnicas tradicionais de caracterización e estudo do envellecemento dos materiais poliméricos, como a colorimetría, a microscopia diferencial de barrido (SEM), a espectroscopia FTIR, a calorimetría diferencial de barrido (DSC), e a análise termogravimétrica (TGA).

Para realizar este estudo, os pasos a seguir foron:

- Caracterización inicial das máscaras cirúrxicas desbotables comerciais, mediante as técnicas mencionadas.
- Preparación das mostras para os estudos de envellecemento acelerado (termo e fotoenvellecemento).
- Seguimento das condicións das mostras mediante as técnicas mencionadas, a distintos tempos de envellecemento.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Para levar a cabo este estudo utilizáronse tres modelos de máscaras desbotables comerciais de diferentes características, aos que se denominou modelos A, B, e C.

Modelo A: máscaras cirúrxicas desbotables ca capa exterior de cor azul; paquete de 10 unidades da marca Carrefour Soft, mercado no supermercado Carrefour. Estas máscaras teñen tres capas, ás que se chamou, dende a capa externa ata a interna: A1, A2, e A3. Segundo a información contida no envase, as capas A1 e A3 están formadas por PP *spunbond*, mentres que a A2 está formada por un filtro de tecido *meltblown* (sen especificar o material). Tamén contén unha tira nasal metálica moldeable, e cintas elásticas.

Modelo B: máscaras cirúrxicas desbotables ca capa exterior de cor branca; paquete de dez unidades da marca Mask4u, mercadas no supermercado Día. Estas máscaras tamén teñen tres capas, ás que se chamou, dende a capa externa ata a interna: B1, B2, e B3. No envase describe ás capas B1 e B3 como ‘*non woven* hidrófobo’, e á B2 como ‘filtro *meltblown*’.

Modelo C: máscaras FFP2 de cor branca; paquete de 5 unidades da marca Mooncare, mercadas no supermercado Carrefour. Están compostas por 5 capas, ás que se chamou, dende a capa externa ata a interna: C1, C2, C3, C4, C5. Segundo o envase, a composición das máscaras é: 44% tecido non tecido (*nonwoven*) de PP, 30% tecido fundido soplado (*meltblown*) de PP, e 26% algodón de aire quente (*hot air cotton*) de PP.

### 4.2 Técnicas empregadas

#### 4.2.1 Estudos de envellecemento acelerado

Realizáronse dous estudos de envellecemento acelerado: termoenvellecemento e fotoenvellecemento.

No primeiro caso o factor que acelera o envellecemento é a temperatura, e para conseguilo utilizouse unha estufa estática Digitheat 2001242 da marca J.P. Selecta, na cal se mantivo unha temperatura constante de 110°C.

No segundo caso, empregáronse dúas cámaras de fotooxidación, ambas da marca ATLAS. No modelo SUNTEST XLS+, as mostras son irradiadas con dúas lámpadas de xenon de 1700 W, mentres que o modelo SUNTEST CPS+ so ten unha lámpada de xenon. A radiación empregada en ambas cámaras imita ao espectro solar, tratando de reproducir o ambiente ao que se expoñen os obxectos que fican á intemperie.

Para que o interior da cámara non se quente de máis, existe un fluxo de aire que mantén unha temperatura adecuada. Debido a isto, as mostras lixeiras, como as que se usaron neste estudo, deben introducirse na cámara nalgún tipo de soporte. No modelo SUNTEST XLS+, a temperatura mantense ao redor dos 24°C, e no SUNTEST CPS+, a aproximadamente 44°C.

É importante remarcar que as condicións ás que se someten as mostras nestes estudos non desencadean reaccións inesperadas, senón que unicamente aceleran as que ocorrerían a longo prazo baixo as condicións ambientais.

#### 4.2.2 Colorimetría

A colorimetría encárgase do estudo da cor, e do desenvolvemento de técnicas que o caractericen, permitindo a súa análise e comparación. Para conseguir describir de forma precisa e consistente as cores percibidas polo ollo humano utilízanse varios sistemas ou espazos de cor; neste caso empregouse o modelo cromático CIE-LAB, desenvolto pola Comisión Internacional da Iluminación. Este modelo baséase nun sistema con tres eixos de coordenadas:  $L^*$ ,  $a^*$ , e  $b^*$ .

A coordenada  $L^*$  caracteriza a luminosidade, sendo  $L=0$  a mínima (negro) , e  $L=100$  a máxima (branco). A coordenada  $a^*$  correspóndese co vermello na parte positiva e co verde na negativa, e a  $b^*$  co amarelo na parte positiva, e co azul na negativa.

Deste modo, créase un espazo no que cada punto ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) representa unha cor única, o que permite que e as diferencias entre cores, moitas veces non detectables polo ollo humano, podan ser cuantificadas. Para iso utilízanse os valores de  $\Delta L^*$  (diferenza en luminosidade),  $\Delta a^*$  (diferenza en vermello e verde),  $\Delta b^*$  (diferenza en amarelo e azul), e  $\Delta E$  (diferenza total de cor), calculadas mediante as seguintes fórmulas:

$$\Delta L^* = L^*_2 - L^*_1$$

$$\Delta b^* = b^*_2 - b^*_1$$

$$\Delta a^* = a^*_2 - a^*_1$$

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Fig. 4.1. Ecuacións empregadas para a cuantificación dos cambios de cor.

Teoricamente, a diferenza entre dúas cores comeza a ser apreciable polo ollo humano a partir dun valor de  $\Delta E$  de 2.

Para realizar estas medidas utilizouse un espectrocolorímetro portátil modelo CM-700d da marca Konica Minolta, cunha lámpada de xenon pulsátil con filtro para o UV, no rango entre 400 e 700  $\text{nm}$ , e co mesmo fondo branco en todos os casos.

#### 4.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

O microscopio electrónico de barrido sèrvese dun feixe de electróns, que inciden sobre a superficie da mostra e interactúan ca materia, para producir imaxes de alta resolución.

As mostras foron fixadas cun adhesivo condutor a un soporte de aluminio, metalizadas cunha capa de 5nm de Ir, e observadas a unha voltaxe de 3kV, nun ULTRA Plus Emission Scanning Electron Microscope (FEISEM; Zeiss, Germany).

#### 4.2.4 Espectroscopia FTIR

Mediante esta técnica é posible medir a interacción da radiación infravermella ca materia, identificando substancias químicas ou grupos funcionais presentes nas mostras, en estado sólido líquido ou gasoso.

Os espectros realizáronse con dous modelos de espectrofotómetro infravermello de Transformada de Fourier (FTIR) diferentes. No caso do termoenvellecemento, e nun dos estudos de fotoenvellecemento utilizouse un espectrofotómetro Nicolet 6700 FT-IR, da marca Thermo Electron Corporation, mentres que no outro estudo de fotoenvellecemento se empregou un Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two. Ambos equipados co accesorio para realizar medidas de reflectancia total atenuada (ATR), permitiron analizar a superficie das capas das máscaras. Todos espectros foron realizados na rexión do infravermello medio, entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 400  $\text{cm}^{-1}$ , en modo absorbancia.

#### 4.2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Na DSC mídese a diferenza entre o fluxo de calor aportado á mostra e á referencia, durante unha rampla de temperatura linear, nunha atmosfera inerte. Deste modo é posible detectar as distintas transicións térmicas, como a fusión ou a cristalización.

O modelo do equipo utilizado é Q200 T-ZERO, de TA INSTRUMENTS. As medidas fixéronse con mostras de entre 3 e 5,5 mg aproximadamente, cunha rampla de temperatura de 20°C/min, entre -70°C e 200°C (con excepción dunha das mostras, a de C2, ca que se traballou entre -70°C e 300°C), e baixo un fluxo de  $\text{N}_2$ .



#### *4.2.6 Análise termogravimétrica (TGA)*

Esta técnica permite medir a masa da mostra en función da temperatura ou o tempo, a medida que se somete a esta a unha variación de temperatura controlada, nunha atmosfera inerte.

Empregouse unha termobalanza TGA Q5000 de TA INSTRUMENTS. O peso das mostras oscilou entre 1,25 e 9,40 mg, e a temperatura aumentou a 10°C/min entre temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), e os 450°C/550°C, baixo un fluxo de N<sub>2</sub>.

#### *4.2.7 Outras técnicas*

Utilizáronse ademais outros equipos frecuentes, como son unha balanza de A&D INSTRUMENTS GR-200-EC, para pesar as mostras, e un microscopio dixital Dino-Lite, modelo AM7915MZT, para tomar microfotografías das mesmas. Tamén se usou un medidor de grosor Mitutoyo ABSOLUTE ID-S112SB.

## 5. RESULTADOS E DISCUSIÓN

### 5.1 Composición máscaras comerciais

As máscaras foron cortadas e as súas capas foron separadas para ser caracterizadas individualmente.

Na figura 5.1 vense as distintas capas da máscara A ao microscopio óptico. Pódese observar que as capas A1 e A3 teñen unha estrutura similar (tecido *spunbond*). A A1 é de cor azul, debido a un colorante que non se conseguiu identificar, mentres que a A3 é branca. Na capa A2 as fibras que conforman o polímero son mais finas e a estrutura global é máis compacta (tecido *meltblown*).

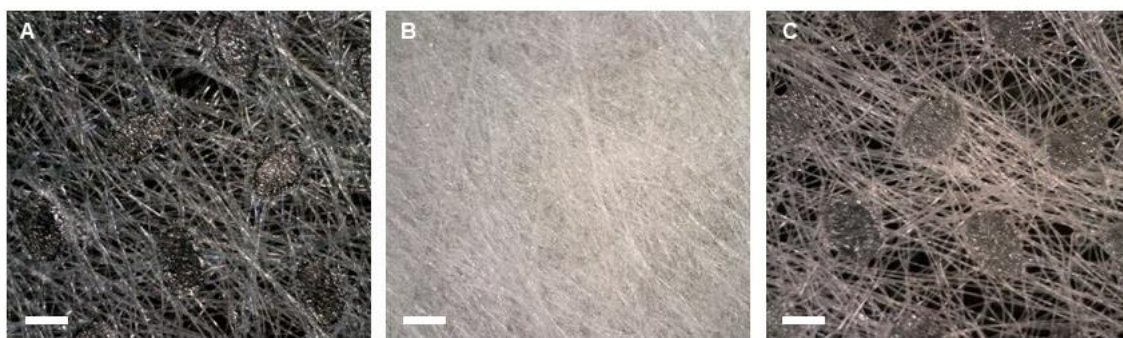


Fig. 5.1. Fotografías ao microscopio óptico das capas A1 (A), A2 (B), e A3 (C), do modelo A, tomadas sobre un fondo negro. A barra branca representa unha lonxitude de 0,5 mm.

Do mesmo modo, as capas da máscara B pódense observar ao microscopio óptico na figura 5.2. As capas B1 e B3 son moi similares entre si, e á A3 do modelo A (tecido *spunbond*); a capa B2 é semellante á A2 do modelo A (tecido *meltblown*).

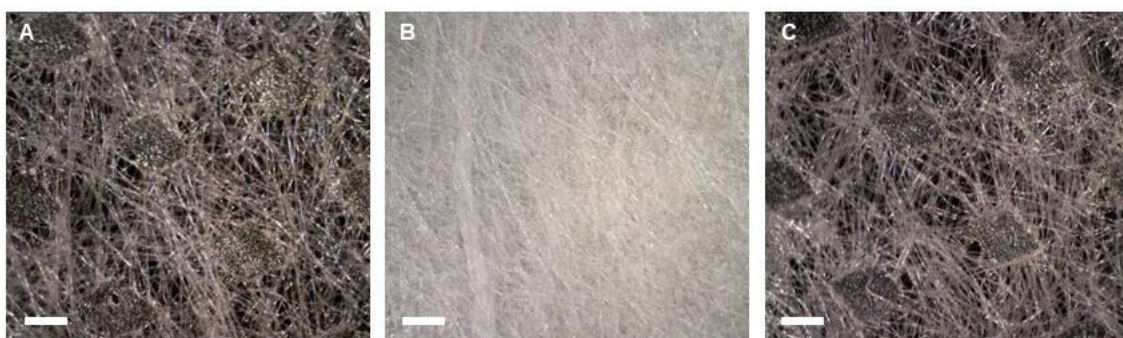


Fig. 5.2. Fotografías ao microscopio óptico das capas B1 (A), B2 (B), e B3 (C), do modelo B, tomadas sobre un fondo negro. A barra branca representa unha lonxitude de 0,5 mm.

O modelo C de máscaras consta de 5 capas, cuxas fotografías ao microscopio óptico se recollen na figura 5.3. Vese que a capa C1 e a C5 son tamén tecido *spunbond* (como as capas interiores e exteriores dos modelos anteriores), pero neste caso a capa C1 ten unha densidade de fibras moito maior que a C5 (e tamén que as A1 e A3, e B1 e B3). A capa

C2 é totalmente diferente do resto. A simple vista semella un algodón (*hot air cotton*), e ao observala ao microscopio vese que as fibras son grosas, e que se atopan desordenadas, sen estar unidas por un tratamento térmico ou mecánico como o tecido *spunbond*. As capas C3 e C4 son similares entre si, e ás A2 e B2 (tecido *meltblown*): conforman os filtros das máscaras.

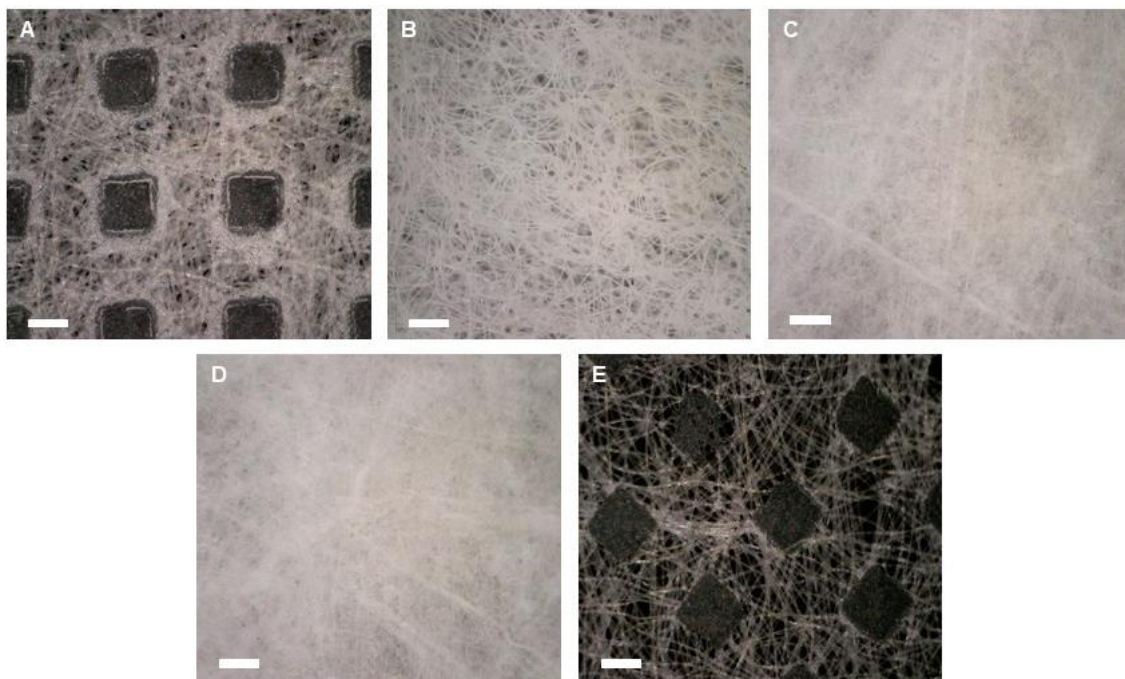


Fig. 5.3. Fotografías ao microscopio óptico das capas C1 (A), C2 (B), C3 (C), C4 (D), C5 (E), do modelo C, tomadas sobre un fondo negro. A barra branca representa unha lonxitude de 0,5 mm.

Cada unha destas 11 capas foi analizada mediante espectroscopia FTIR. As capas A1, A2, A3, B1, B2, B3, C1, e C5 presentaron un espectro semellante, representado na figura 5.4. Como vemos na táboa 5.1, os picos deste espectro correspóndense cos presentes no PP, polo que podemos afirmar que este é o material que as conforma.

A capa C2 presentou un espectro moi diferente (Fig. 5.5), e mediante a asignación dos picos que se expón na táboa 5.2, concluíuse que se corresponde cunha fibra multicomponente de polietileno (PE) e polietilen-tereftalato (PET), amplamente utilizada comercialmente.

As capas C3 e C4 presentan un espectro idéntico (Fig. 5.6), o cal é igual ao do PP, pero cun pico máis a  $1541\text{ cm}^{-1}$ . Probablemente o material que conforma estas capas sexa un PP tratado cun estabilizante HALS (*hindered amine light stabilizers*), ao cal corresponde dito pico [17].

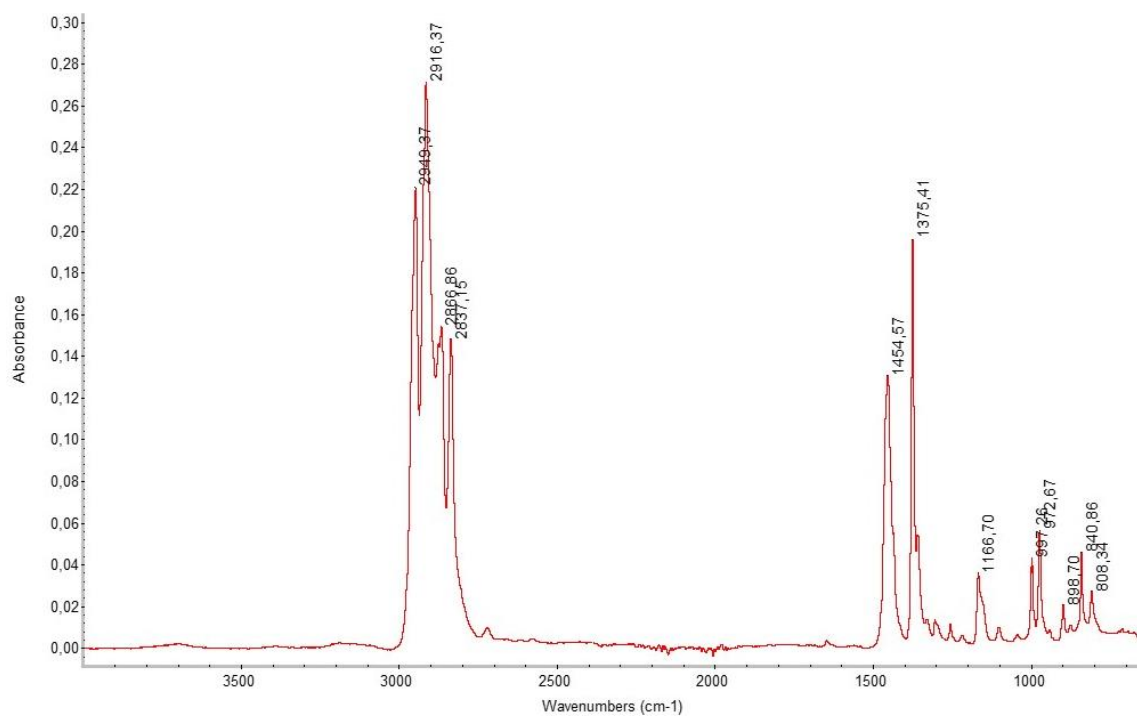


Fig. 5.4. Espectro FTIR ATR da capa C1, representativo tamén das capas A1, A2, A3, B1, B2, B3, e C5.

Táboa 5.1. Asignación dos picos do espectro da capa C1, representado na figura 5.4.

Número de onda (cm-1)	Tipo de vibración	Asignación
808	Tensión Balanceo	C-C CH <sub>2</sub>
841	Balanceo	C-H
899	Balanceo Tensión	CH <sub>3</sub> C-C
973	Balanceo Tensión	CH <sub>3</sub> C-C
997	Balanceo	CH <sub>3</sub>
1167	Tensión Aleteo Balanceo	C-C C-H CH <sub>3</sub>
1375	Flexión simétrica	CH <sub>3</sub>
1455	Flexión simétrica	CH <sub>2</sub>
2837	Tensión simétrica	CH <sub>2</sub>
2867	Tensión simétrica	CH <sub>3</sub>
2916	Tensión asimétrica	CH <sub>2</sub>
2949	Tensión asimétrica	CH <sub>3</sub>

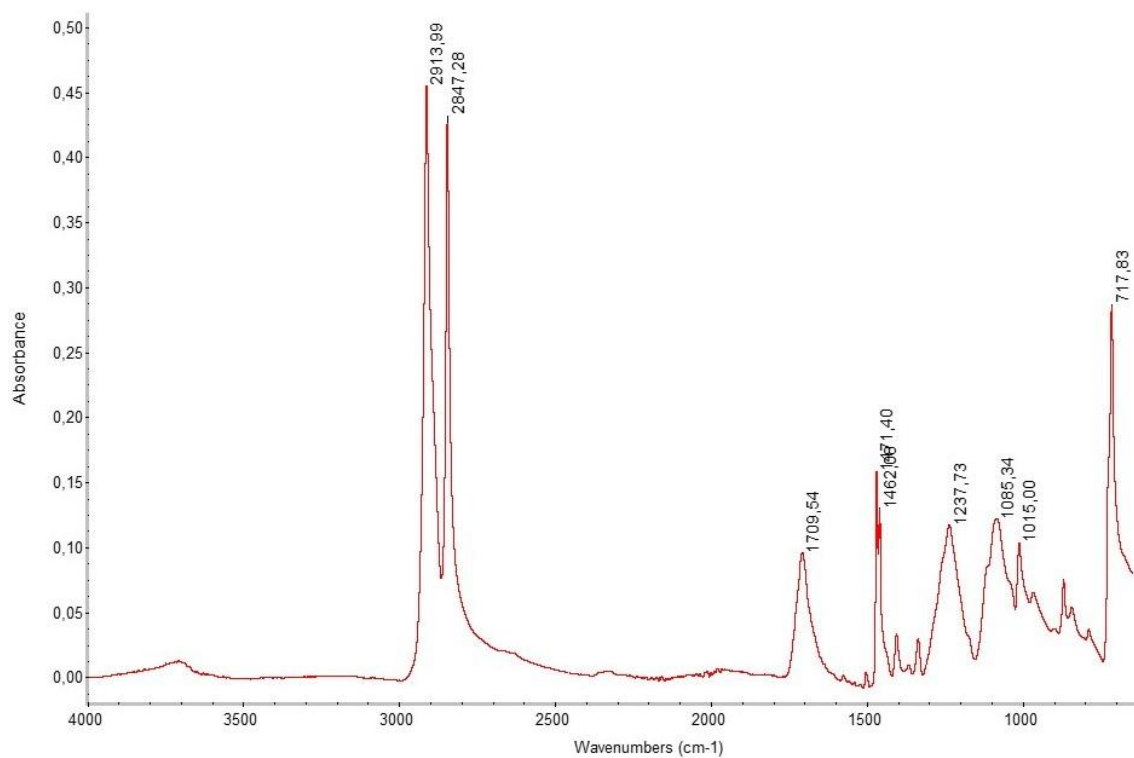


Fig. 5.5. Espectro FTIR ATR da capa C2.

Táboa 5.2. Asignación dos picos do espectro da capa C2, representado na figura 5.5.

Número de onda (cm-1)	Tipo de vibración	Asignación
718	Flexión fora do anel aromático	C-H (PET)
1015	Flexión no plano do anel aromático	C-H (PET)
1085	Tensión simétrica	C-O-C (PET)
1238	Tensión asimétrica	C-O-C (PET)
1462, 1471	Flexión	CH <sub>2</sub> (PE)
1710	Tensión	C=O (PET)
2847	Tensión simétrica	CH <sub>2</sub> (PE)
2914	Tensión asimétrica	CH <sub>2</sub> (PE)

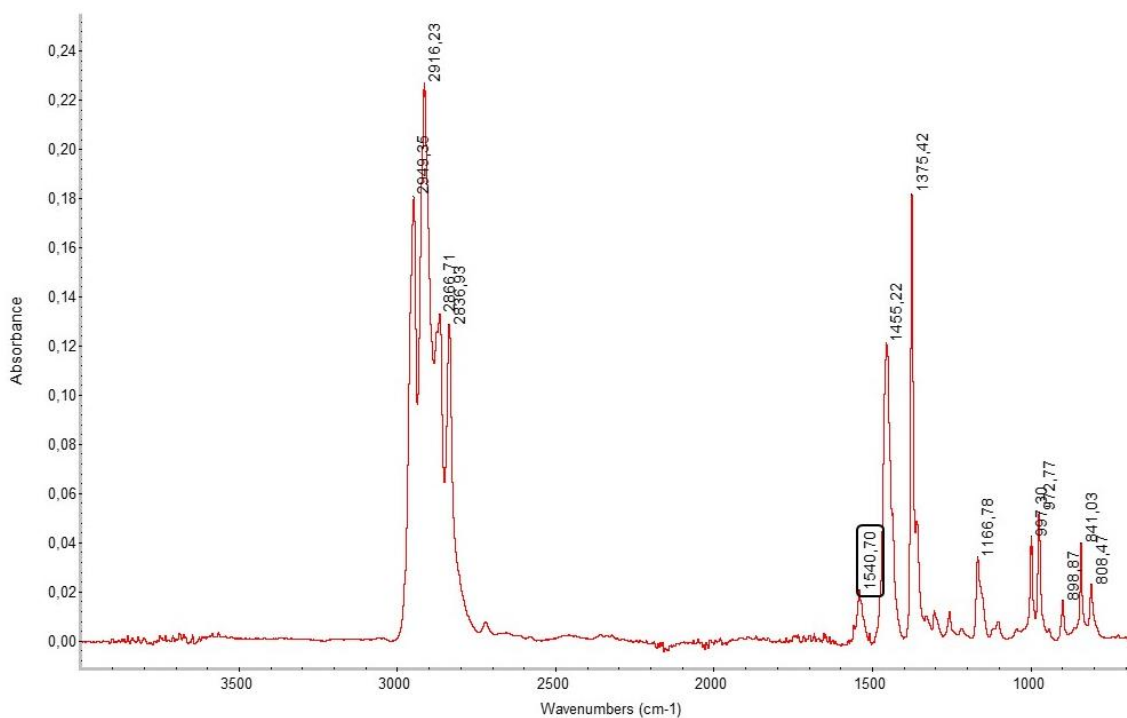


Fig. 5.6. Espectro FTIR ATR da capa C3, representativo tamén da C4.

Ademais, as 11 capas analizáronse mediante DSC, obténdose as temperaturas de fusión recollidas na táboa 5.3.

Táboa 5.3. Temperaturas de fusión das 11 capas que conforman os 3 modelos, obtidas mediante DSC.

Temperatura de fusión (°C)											
A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	C4	C5	
166	158	165	165	161	164	164	132	251	154	154	164

As temperaturas de fusión de todas as capas compostas por PP (A1, A2, A3, B1, B2, B3, C1, C3, C4, C5) son semellantes entre si (entre 154 e 166 °C), e á temperatura de fusión do PP coñecida (ao redor de 165°C). As variacións poden ser debidas ás diferenzas na súa estrutura e aos tratamentos aos que se somete o material durante a fabricación dos tecidos. Ademais, o feito de que as capas C3 e C4 presenten a temperatura de fusión máis baixa pode ser debido á presenza do estabilizante ou outros compoñentes poliméricos en pequena cantidade.

No caso da capa C2, os datos obtidos concordan co proposto anteriormente: hai dúas temperaturas de fusión, a 132 e 251 °C, semellantes ás do PE (ao redor de 130 °C) e PET (ao redor de 260 °C) respectivamente.

Por último, mediuse o grosor de cada capa, pero os resultados foron pouco intuitivos e non reproducibles, probablemente polo feito de que o material é brando e se deforma ao presionalo co medidor. Os valores obtidos oscilaron entre os 40 e os 200  $\mu\text{m}$ .

En función de todos estes resultados escolléronse 6 capas que representan ben ao conxunto total, para someterse aos estudos de envellecemento acelerado. Estas foron as seguintes:

A1: PP *spunbond*; é única por ter o colorante azul.

A2: PP *meltblown*; en representación da A2 e a B2, as cales teñen a mesma estrutura e composición.

B1: PP *spunbond*; ten a mesma estrutura e composición que A1, A3, B3, e C5, pero non ten colorante, a diferenza da A1.

C1: PP *spunbond*; ten a mesma composición que as mencionadas anteriormente, pero a densidade de fibras é moito maior.

C2: PET/PE *hot air cotton*; é única en composición e estrutura.

C3: PP *meltblown*; xunto ca C4, é semellante á A2 e B2, pero é interesante estudala por separado por conter un estabilizante.

## **5.2 Tratamentos de envellecemento acelerado**

Mostras das capas escollidas foron sometidas a tratamentos de termo e fotoenvellecemento acelerado, e analizadas cada certo tempo mediante distintas técnicas, descritas no apartado 4.2 deste documento.

### **5.2.1 Termoenvellecemento acelerado**

Como se observa na figura 5.7, o peso das mostras das capas B1, C2, e C3 mantívose relativamente constante tras os distintos tempos de termoenvellecemento acelerado, mentres que o peso da mostra da capa A2 comezou a baixar cara ao final do estudo. En cambio, as mostras das capas A1 e C1 experimentaron unha baixada de peso dende tempos de termoenvellecemento acelerado máis temperáns (ao redor das 200-300h), e chegadas as 1000 horas, as perdas de peso foron do 35% no caso da mostra de A1, e do 20% para a mostra de C1. Estas perdas de peso poden estar relacionadas ca formación de compostos volátiles mediante o mecanismo de degradación oxidativa descrito



anteriormente e que se detallará máis adiante, ou incluso ao desprendemento de pequenos fragmentos do material.

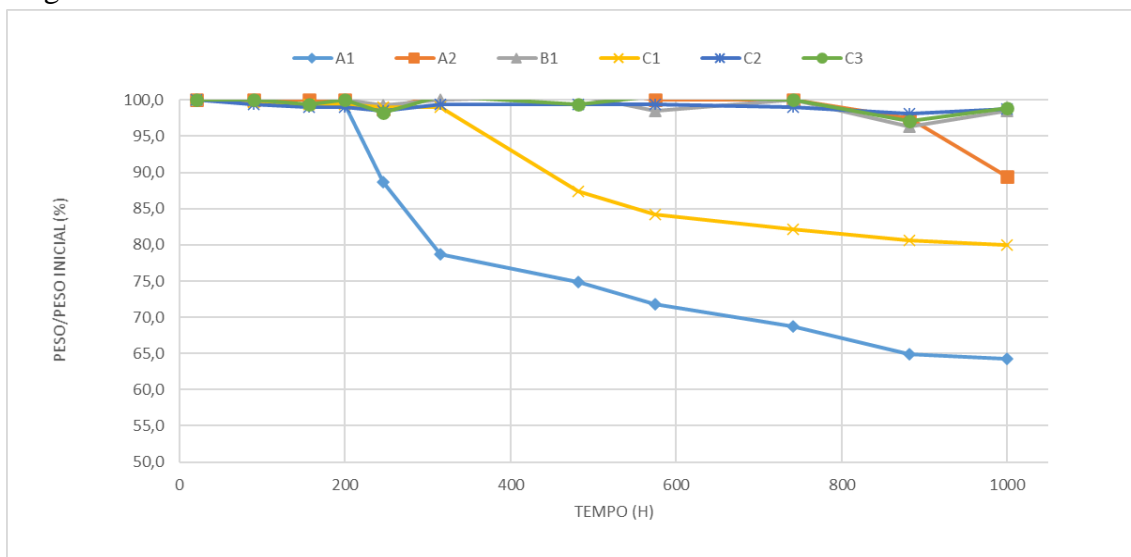


Fig. 5.7. Representación da variación do peso das mostras das capas A1, A2, B1, C1, C2 e C3 tras distintos tempos de termoenvellecemento acelerado, sendo o máximo 1000h.

Ao observar as mostras ao microscopio, tras as 1000h de termoenvellecemento acelerado, descubriuse que xustamente as das capas A1 (Fig 5.8), e C1 (Fig 5.9), presentaban pequenas roturas nas fibras, que son claro un sinal de degradación. Ademais, o material destas dúas mostras volveuse máis ríxido, e desprendéronse pequenos fragmentos de fibras, o cal, como se suxeriu anteriormente, contribuíu á diminución do peso. No resto das mostras non se observou ningún cambio considerable ao microscopio, con respecto ao material que non foi sometido ao termoenvellecemento acelerado.

Decidiuse tamén observar estas dúas mostras ao microscopio electrónico, e as imaxes tomadas preséntanse nas figuras 5.10 e 5.11. As roturas nas fibras e nas zonas do selado das mostras que se someteron ao termoenvellecemento acelerado son moito máis apreciábeis que nas imaxes ao microscopio óptico.

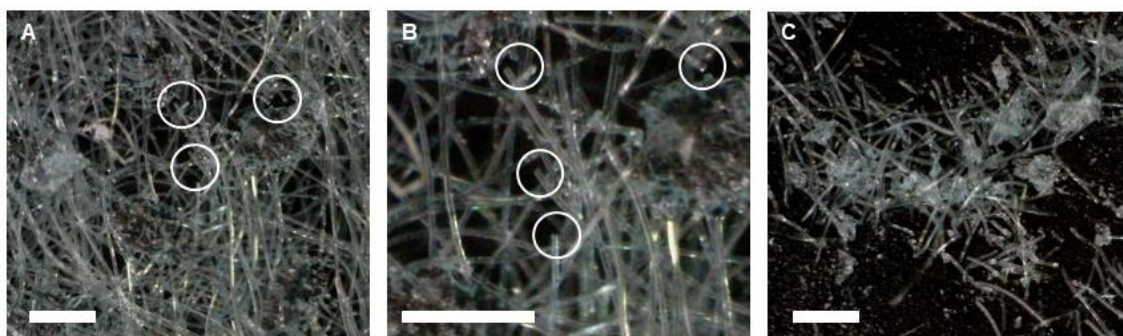


Fig. 5.8. Fotografías ao microscopio óptico da mostra da capa A1 tras 1000h de termoenvellecemento acelerado, tomadas sobre un fondo negro: roturas das fibras no material (A), ampliación das roturas (B), e fibras desprendidas no portamostras (C). A barra branca representa unha lonxitude de 0,5 mm.



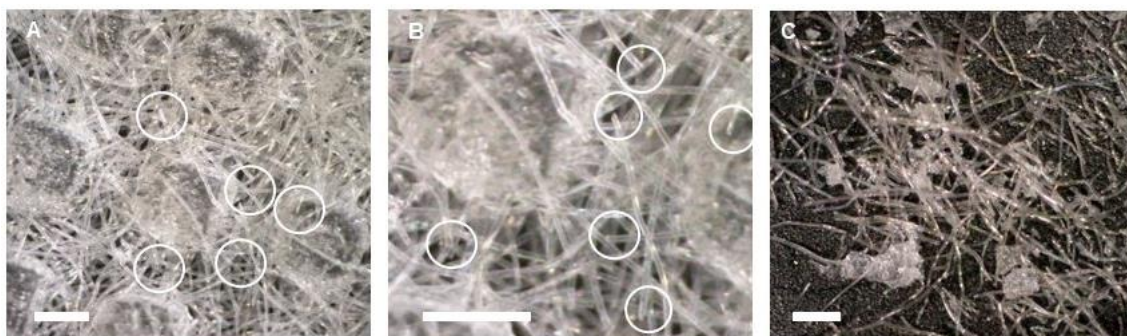


Fig. 5.9. Fotografias ao microscópio óptico da mostra da capa C1 tras 1000h de termoenvellecemento acelerado, tomadas sobre un fondo negro: roturas das fibras no material (A), ampliación das roturas (B), e fibras desprendidas no portamostras (C). A barra branca representa unha lonxitude de 0,5 mm.

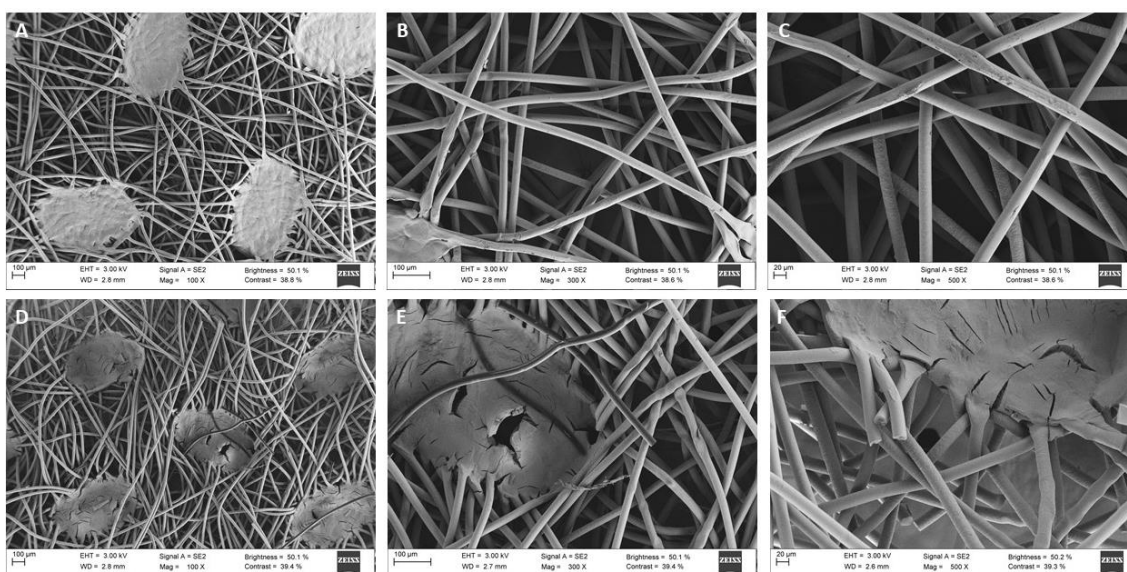


Fig. 5.10. Imaxes SEM da capa A1 antes de someterse ao termoenvellecemento acelerado (A,B,C), e tras 1000h de termoenvellecemento acelerado (D,E,F).

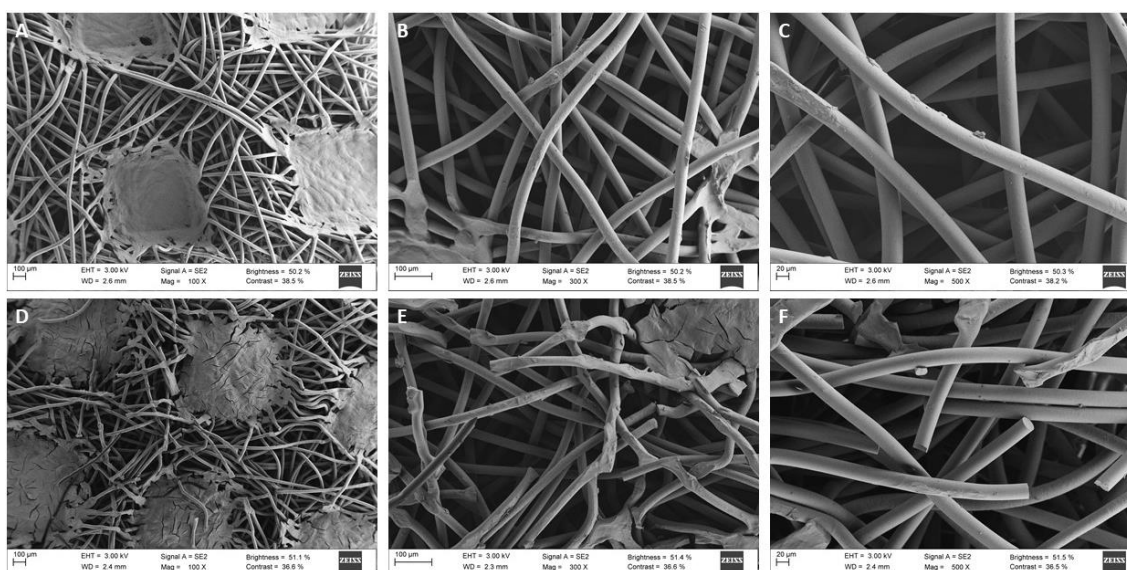


Fig. 5.11. Imaxes SEM da capa C1 antes de someterse ao termoenvellecemento acelerado (A,B,C), e tras 1000h de termoenvellecemento acelerado (D,E,F).

Os datos obtidos a través das análises colorimétricas permitiron atinxir os resultados representados na figura 5.12. Os valores da diferenza total de cor ( $\Delta E$ ) das mostras das capas A1, C1, C2, e C3 tras 740 h de termoenvellecemento acelerado superaron o límite a partir do cal o ollo humano pode detectar o cambio ( $\Delta E > 2$ ).

O  $\Delta E$  da mostra da capa A1, presentou unha tendencia ao aumento dende o inicio de estudo, acadando un valor final de  $\Delta E$  de 25,2. En cambio, a mostra da capa C1 non mostrou variacións no valor de  $\Delta E$  ata pasadas as 300h de termoenvellecemento acelerado, tras o cal o aumento foi brusco, acadando un valor final de  $\Delta E$  de 15,9. Estas dúas mostras, que foron as mesmas que destacaron por un maior descenso do seu peso e unha maior presenza de roturas, son tamén as que presentaron, con diferenza, un maior valor de  $\Delta E$ . Estes cambios poden observarse nas fotografías da figura 5.13. Nas mostras das capas A2, B1, C2 e C3 non se observou un gran cambio a nivel visual, a pesar de que os valores finais de  $\Delta E$  das dúas últimas foron de 5,6 e 2,7 respectivamente.

Os cambios na cor das mostras poden estar relacionados ca presenza de grupos cromóforos, que posiblemente conteñan osíxeno (por exemplo carbonilos, alcohois ou hidroperóxidos) [18], formados durante o proceso de envellecemento oxidativo.

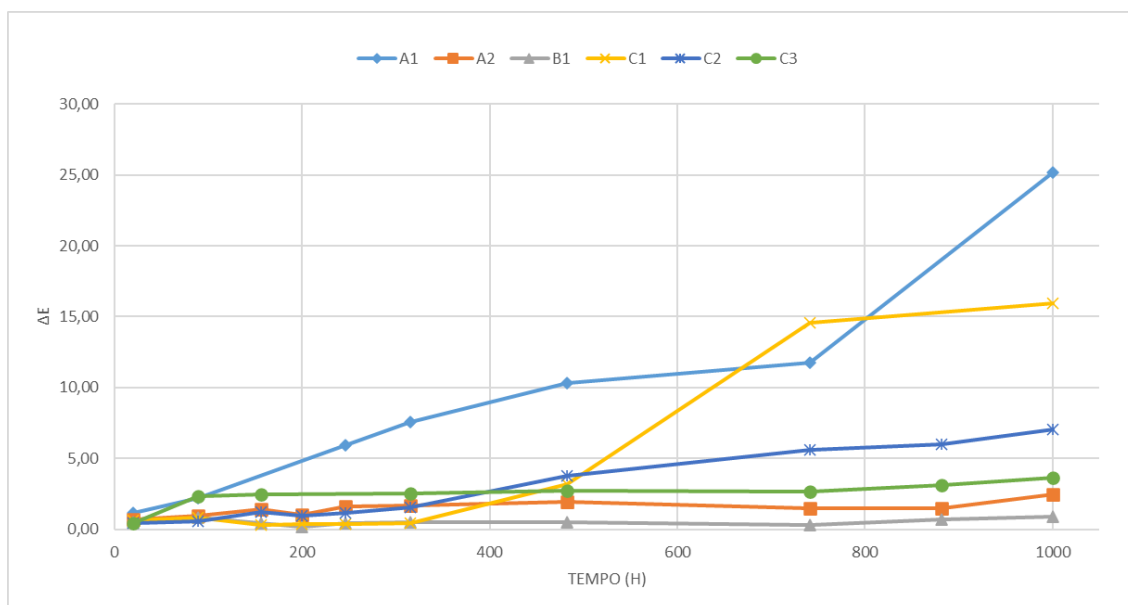


Fig. 5.12. Representación dos valores de  $\Delta E$  para as mostras das capas A1, A2, B1, C1, C2, e C3 tras distintos tempos de termoenvellecemento acelerado, sendo o máximo 1000h.

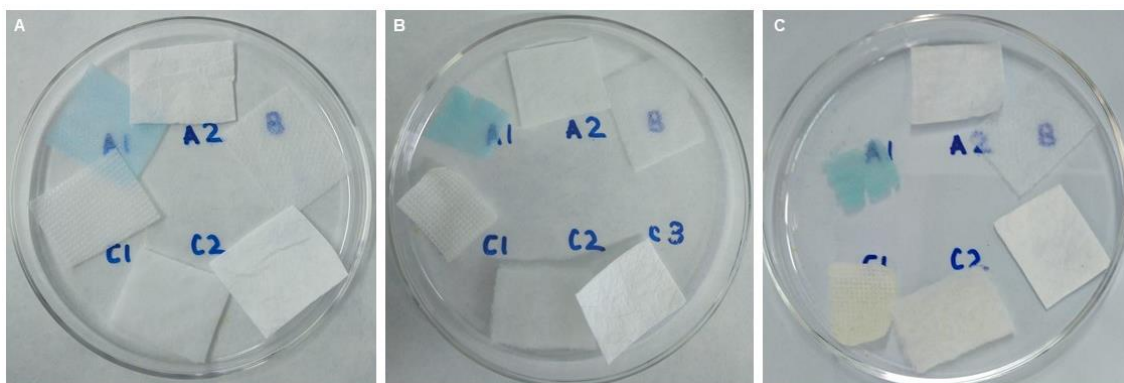


Fig. 5.13. Fotografías das mostras das capas A1, A2, B1, C1, C2, e C3 novas (A), e tras someterse a 480h (B) e 880h (C) de termoenvellecemento acelerado.

A presenza destes grupos pode ser detectada mediante espectroscopia FTIR, pola aparición dun pico entre os  $1750$  e os  $1680\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ ) e entre os  $4000$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{O-H}$ ). Os espectros FTIR realizados ás mostras antes de someterse ao termoenvellecemento acelerado e tras distintos tempos de termoenvellecemento acelerado foron estudados, e os seleccionados preséntanse nas figuras 5.14 a 5.19.

Pódese observar que en todas as mostras apareceu, a medida que aumentou o tempo de termoenvellecemento acelerado, un pico a aproximadamente  $1715\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ ), con excepción da mostra da capa C2 (Fig 5.18). Neste caso non se aprecia ningunha diferenza entre a altura relativa do pico do carbonilo, xa presente na estrutura do polímero, nos espectros da mostra antes e despois de 1000h de termoenvellecemento acelerado, o cal non é de estrañar, xa que o PET é un polímero moi estable [19].

A altura relativa do pico do carbonilo é moi similar nos espectros das mostras A1, A2, B1, e C1 tras 1000h de termoenvellecemento acelerado. Porén, no caso das mostras de A1 e C1, observouse un aumento progresivo da altura do pico nos espectros a distintos tempos, mentres que nas mostras de A2 e B1, o aumento foi máis lento ao principio, e brusco ao final. Isto pode deberse ao xa mencionado período de indución, durante o cal se acumulan os hidroperóxidos que toman parte no mecanismo de degradación ou envellecemento oxidativo.

O pico do carbonilo do espectro correspondente á mostra de C3 tras 1000h de termoenvellecemento acelerado foi o que presentou unha menor altura relativa. Isto está posiblemente relacionado ca presenza do estabilizante, cuxo pico seguiu aparecendo tras as 1000h.



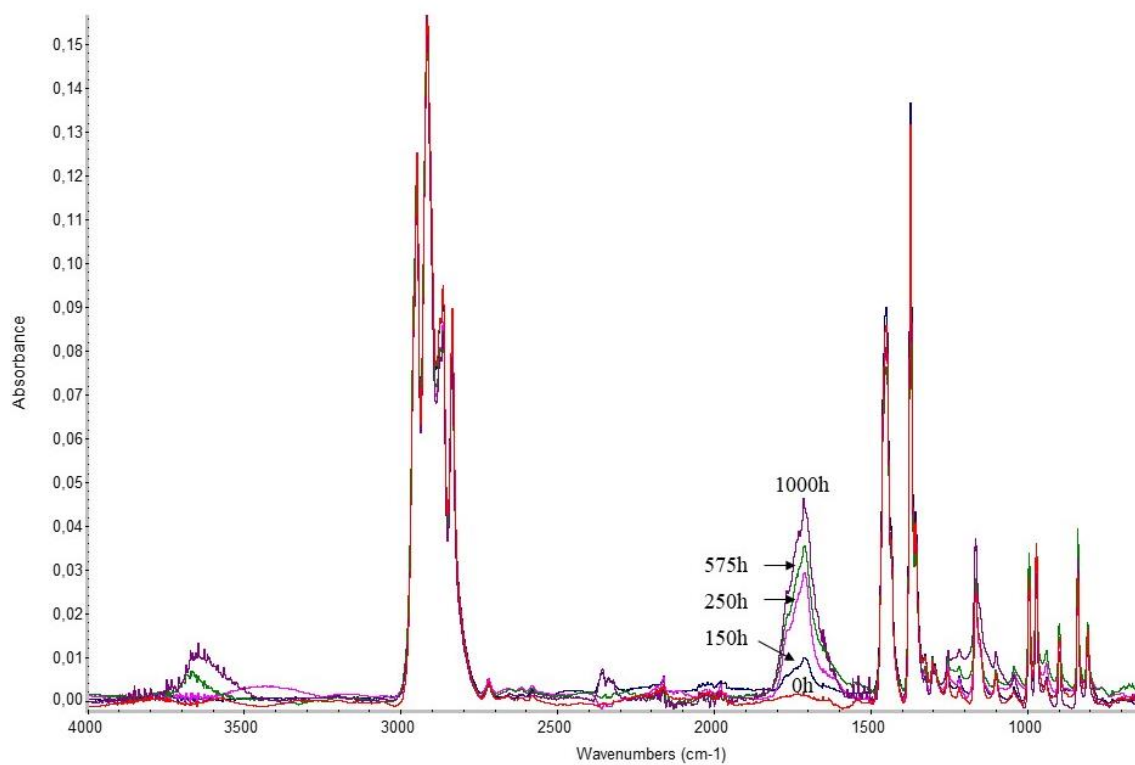


Fig. 5.14. Espectros FTIR ATR da mostra da capa A1 antes de someterse ao termoenvelhecimento acelerado (0h), e tras distintos tempos de termoenvelhecimento acelerado: 150h, 250h, 575h, e 1000h.

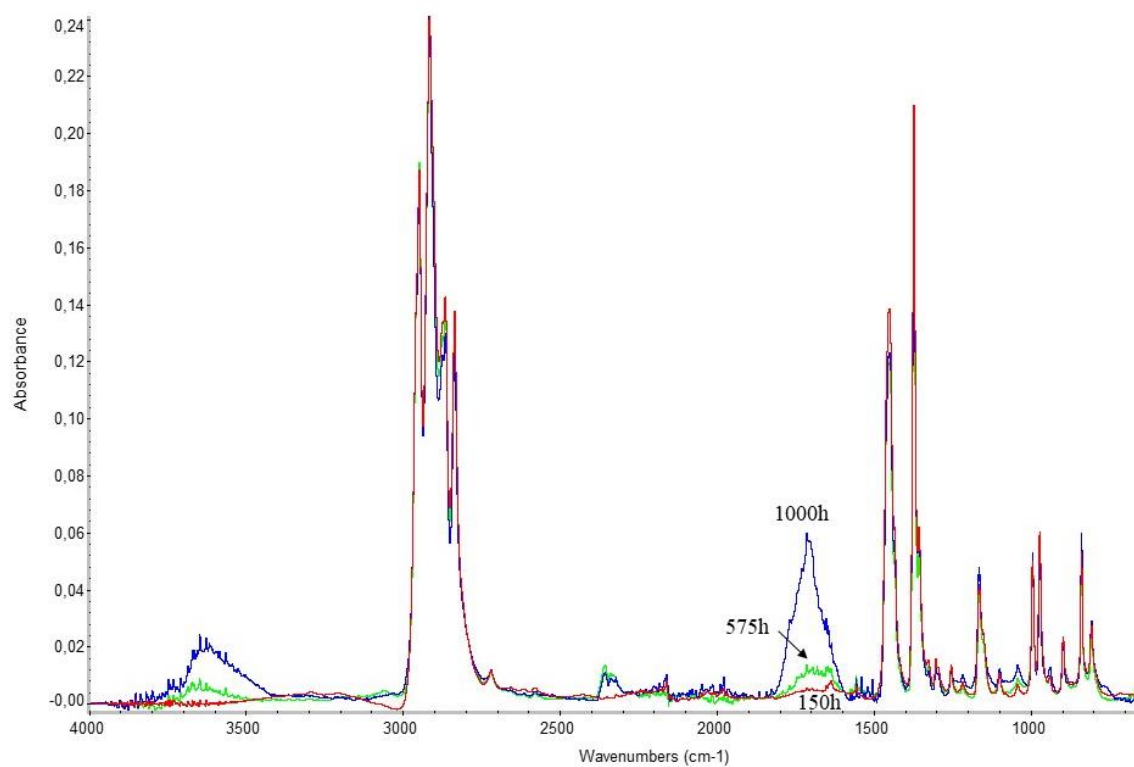


Fig. 5.15. Espectros FTIR ATR da mostra da capa A2 tras distintos tempos de termoenvelhecimento acelerado: 150h, 575h, e 1000h.

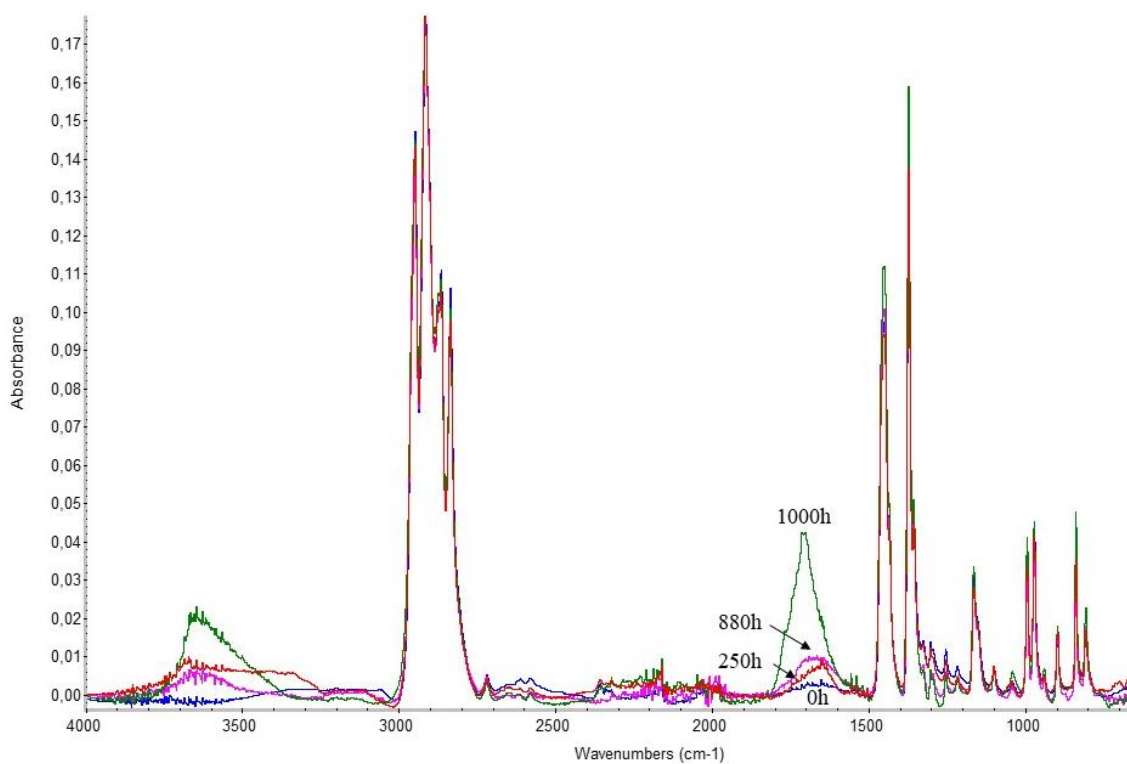


Fig. 5.16. Espectros FTIR ATR da mostra da capa B1 antes de someterse ao termoenvelhecimento acelerado (0h), e tras distintos tempos de termoenvelhecimento acelerado: 250h, 880h, e 1000h.

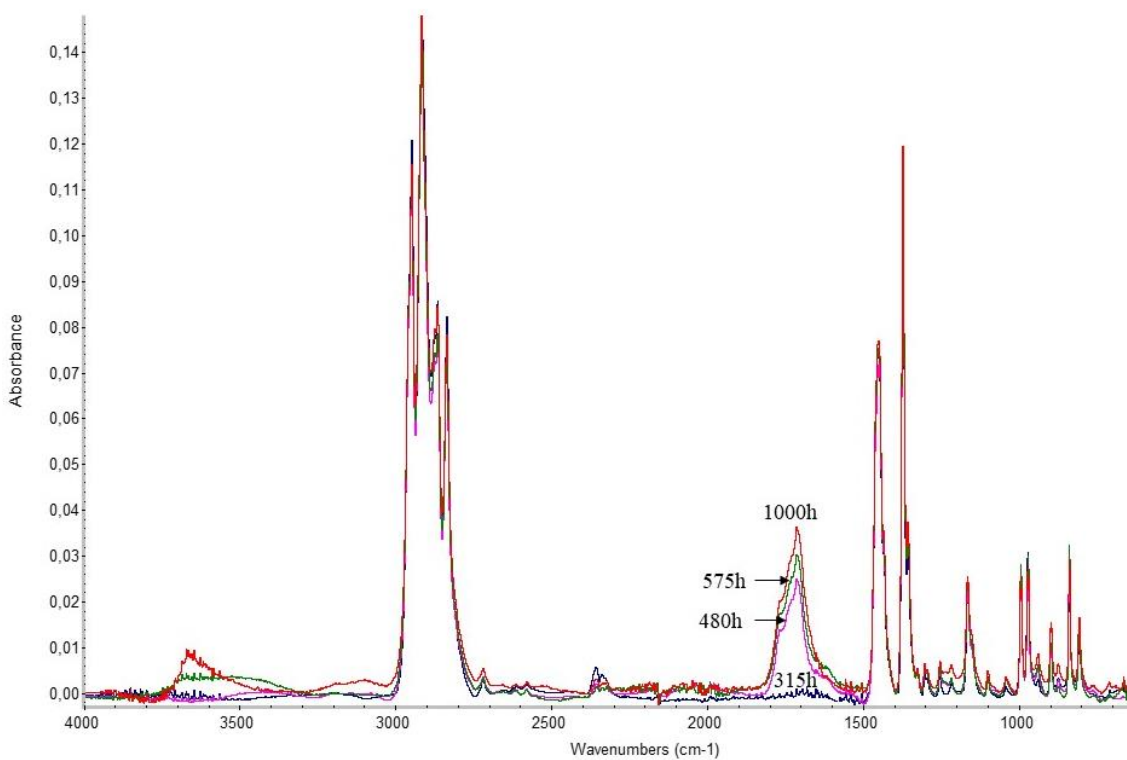


Fig. 5.17. Espectros FTIR ATR da mostra da capa C1 tras distintos tempos de termoenvelhecimento acelerado: 315h, 480h, 575h, e 1000h.

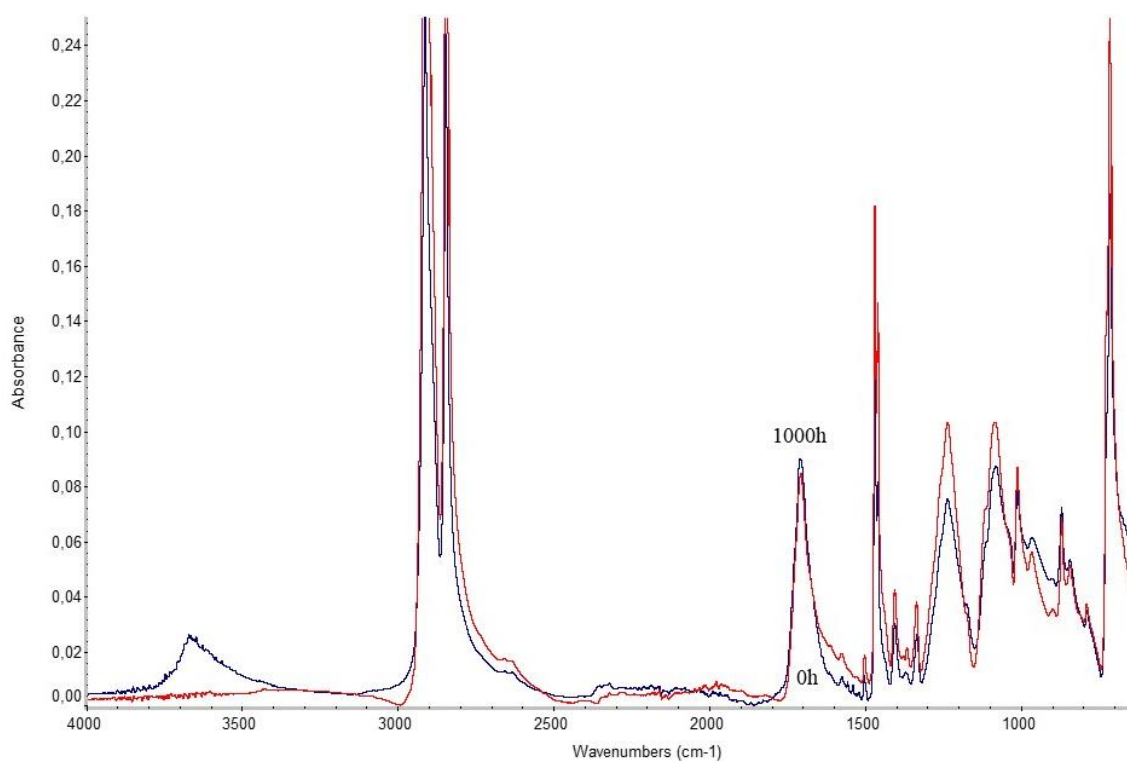


Fig. 5.18. Espectros FTIR ATR da mostra da capa C2 antes de someterse ao termoenvelhecimento acelerado (0h) e tras 1000h de termoenvelhecimento acelerado.

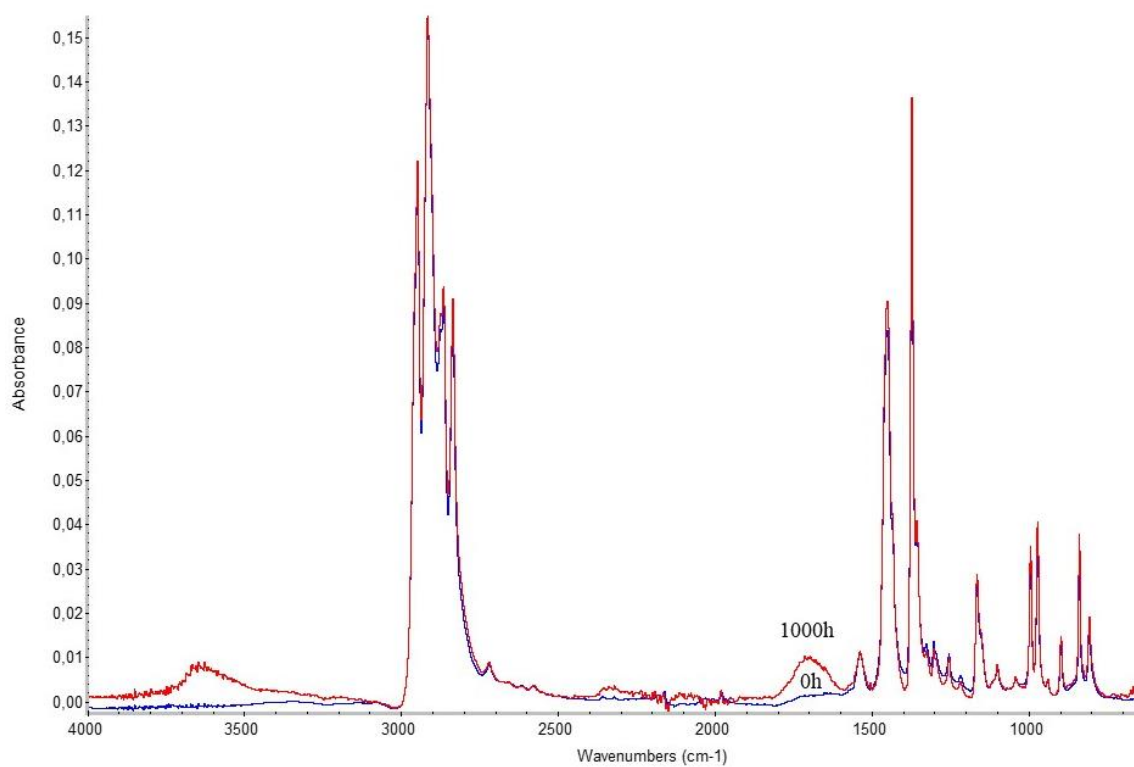


Fig. 5.19. Espectros FTIR ATR da mostra da capa C3 antes de someterse ao termoenvelhecimento acelerado (0h) e tras 1000h de termoenvelhecimento acelerado.

Obsérvase tamén un pico a aproximadamente  $3600\text{ cm}^{-1}$ , que se corresponde coa presenza de hidroperóxidos illados. A tempos curtos, a súa velocidade de formación é similar á de descomposición, polo que o único que se aprecia por espectroscopía FTIR son os carbonilos xerados nos seguintes pasos; a tempos máis longos, a velocidade de formación supera á de descomposición, polo que os hidroperóxidos se acumulan, e observamos o pico correspondente.

As temperaturas de fusión das mostras a distintos tempos (táboa 5.4) foron obtidas mediante DSC. Pódese observar que no caso das mostras de A2, B1, C2, e C3, as temperaturas de fusión non variaron notablemente tras os distintos tempos de termoenvellecemento acelerado. En cambio, si que se notou unha variación (moi destacable) das temperaturas de fusión tras o termoenvellecemento acelerado nas mostras de A1 e C1, o cal concorda cos resultados presentados ata agora. As curvas correspondentes ás análises das mostras de A1 a 0h e 1000h preséntanse na figura 5.20.

Por último, realizouse a TGA das mostras, tras distintos tempos de termoenvellecemento acelerado, obtendo os resultados que se amosan na táboa 5.5. Pódese observar que os resultados non son moi homoxéneos. O valor de temperatura ao cal a velocidade da perda de peso é maior mantense relativamente constante ao longo dos distintos tempos de termoenvellecemento acelerado no caso das mostras de B1 e C2, aumenta na mostra de A1, diminúe na de A2, e oscila na de C1. As curvas correspondentes ás análises das mostras de A1 a 0h e 1000h preséntanse na figura 5.21.

Pódese concluír, a falta de máis estudos, que o comportamento térmico das mostras non se ve moi afectado polos pequenos cambios estruturais asociados á oxidación. O limitado aumento de estabilidade (é dicir, da temperatura de velocidade máxima) podería suxerir unha parcial reticulación do PP que lentifica o proceso de degradación térmica e volatilización.

Táboa 5.4. Temperaturas de fusión das mostras das capas A1, A2, B1, C1, C2, e C3 antes de someterse ao termoenvellecemento acelerado (0h) e tras distintos tempos de termoenvellecemento acelerado (90h, 250h, 480h, e 1000h), obtidas mediante DSC.

t(h)	Temperatura de fusión (°C)					
	A1	A2	B1	C1	C2	C3
0	166	158	165	164	132	251
90	163	156	165			
250	141	157	165	165	133	253
480				141		
1000	137	154	163	139	135	253

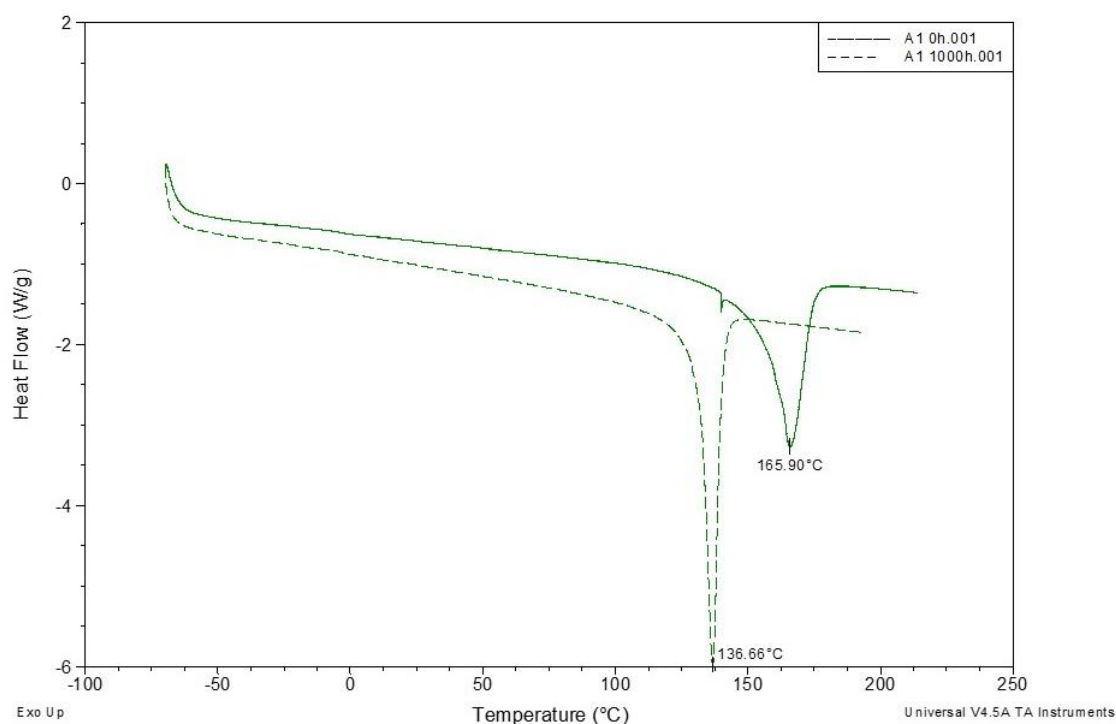


Fig. 5.20. Curvas resultantes das análises por DSC da mostra de A1 antes de someterse ao termoenvellecemento aclelerado, e tras 1000h de termoenvellecemento acelerado, nas que se mostra o valor da temperatura de fusión en cada caso.

Táboa 5.5. Valores de temperatura correspondentes aos máximos da velocidade de perda de peso para as mostras das capas A1, A2, B1, C1, C2, e C3 antes de someterse ao termoenvellecemento acelerado (0h) e tras distintos tempos de termoenvellecemento acelerado (0h, 250h, 480h, e 1000h), obtidas mediante TGA.

t(h)	Máximo da velocidade de perda de peso (°C)					
	A1	A2	B1	C1	C2	C3
0	362	371	379	391	406	360
250	381	364	382	382	404	360
480				398		
1000	379	365	382	405	403	380



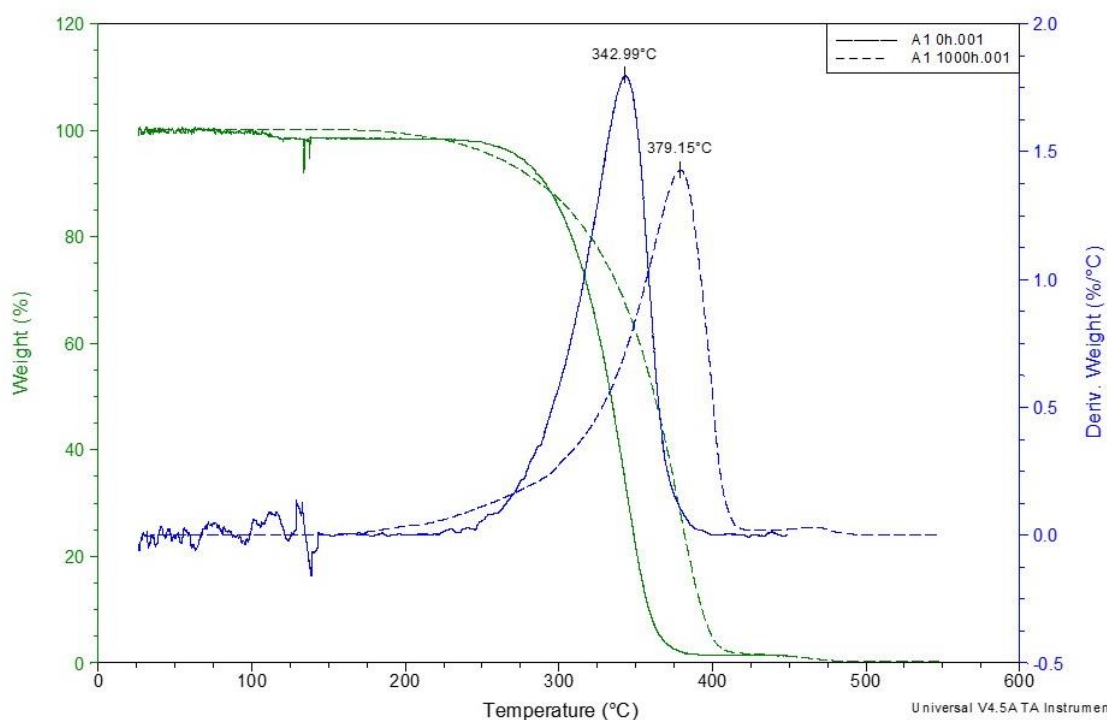


Fig. 5.21. Curvas resultantes das análises por TGA da mostra de Al antes de someterse ao termoenvellecemento acelerado, e tras 1000h de termoenvellecemento acelerado, xunto cas correspondentes derivadas, que mostran o valor máximo da velocidade de perda de peso.

### 5.2.2 Fotoenvellecemento acelerado

Fixéronse dous estudos de fotoenvellecemento acelerado, nas cámaras SUNTEST CPS+ e SUNTEST XLS+, respectivamente. No primeiro estudo, debido ao intenso fluxo de aire de refrixeración da cámara SUNTEST CPS+, as mostras romperon e non foi posible realizar máis análises que os espectros FTIR. Por isto, decidiuse repetir o estudo na cámara SUNTEST XLS+, que é máis eficiente, e ten unha bandexa máis grande para as mostras e un fluxo de aire menos violento. As mostras non se viron tan afectadas, e conseguiuase realizar máis análises, aínda que o tempo de fotoenvellecemento final foi máis curto, por limitacións temporais. Os resultados de ambos estudos preséntanse a continuación, de xeito inverso.

No segundo estudo, as variacións do peso das mostras tras os distintos tempos de tratamento (Fig 5.22) foron case nulas. Destaca unicamente a mostra da capa A2, que chegou a perder un 6% do seu peso orixinal ao final do estudo. Este valor non é moi elevado; no entanto, é certo que o tempo final do fotoenvellecemento acelerado foi de 250h, fronte ás 1000h do termoenvellecemento acelerado.

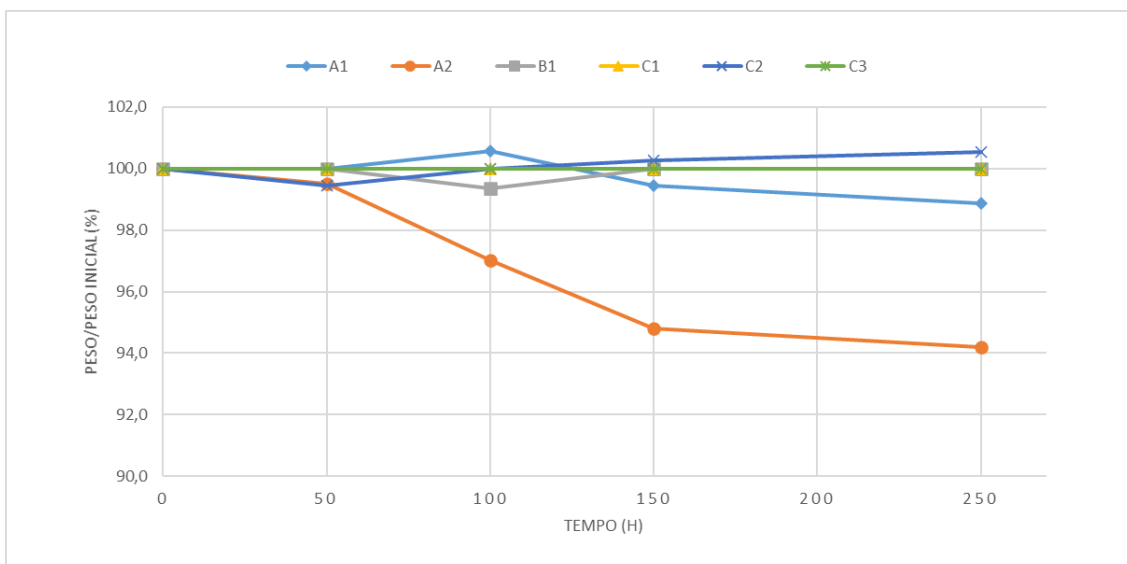


Fig. 5.22. Representación da variación do peso das mostras das capas A1, A2, B1, C1, C2 e C3 tras distintos tempos de fotoenvellecemento acelerado, sendo o máximo 250h.

Ao manipulala, reparouse en que a mostra de A2 se volveu máis fráxil a partir das 50h, mentres que o resto mantivo aparentemente as súas propiedades mecánicas ao longo de todo o estudo. Tras as 250h observáronse todas as mostras ao microscopio óptico, e tomáronse algunhas fotografías (Fig.5.23). Aprécianse roturas das fibras nas mostras de A1 e B1. Na mostra de A2 non ocorre o mesmo, xa que as fibras son moito máis finas, mais pódense observar os anacos que se desprenderon debido á súa rotura.

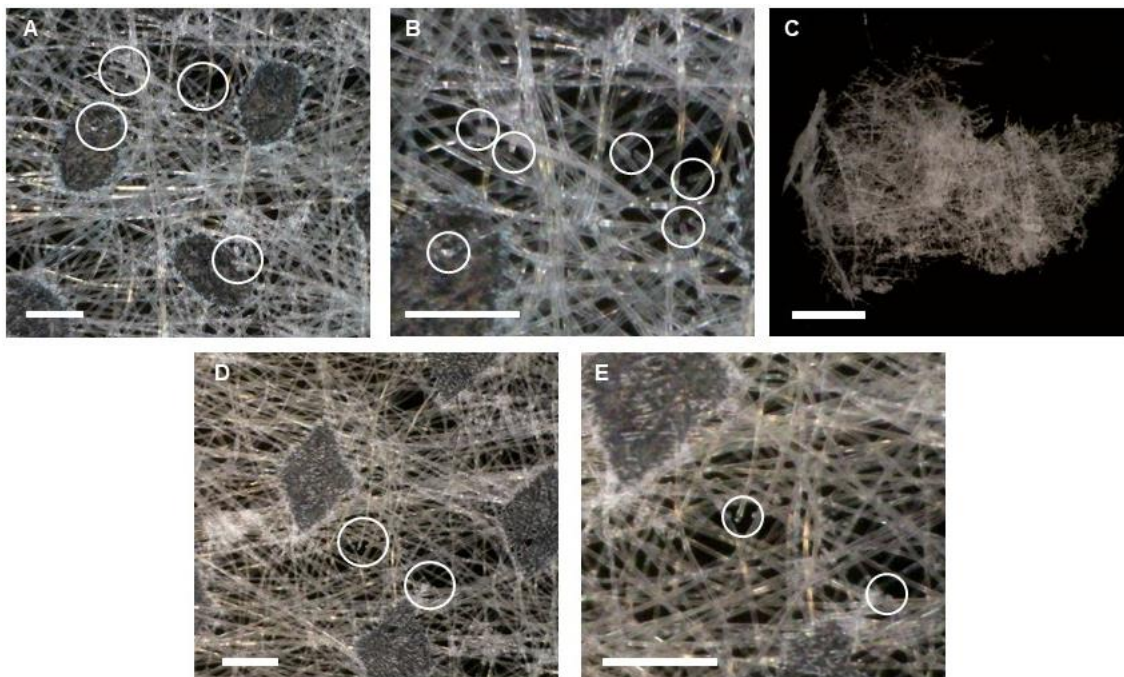


Fig. 5.23. Fotografías ao microscopio óptico das mostras das capas A1, A2, e B1 tras 250h de fotoenvellecemento acelerado, tomadas sobre un fondo negro: roturas das fibras na mostra da capa A1 (A) e ampliación das roturas (B); anaco desprendido da mostra da capa A2 (C); roturas das fibras na mostra da capa B1 (D) e ampliación das roturas (E). A barra branca representa unha lonxitude de 0,5 mm.

Probablemente tamén debido ao limitado tempo do estudo, os valores da diferenza total de cor ( $\Delta E$ ) pasadas as 250h (táboa 5.6) son baixos para todas as mostras. Unicamente na mostra de C2 se supera o valor límite de 2. Con todo, a simple vista (Fig 5. 24) non se observan variacións considerables da cor.

Táboa 5.6. Valores de  $\Delta E$  para as mostras das capas A1, A2, B1, C1, C2, e C3 tras 250h de fotoenvellecemento acelerado.

	A1	A2	B1	C1	C2	C3
$\Delta E$	1,5	1,1	0,3	0,2	2,4	1,2

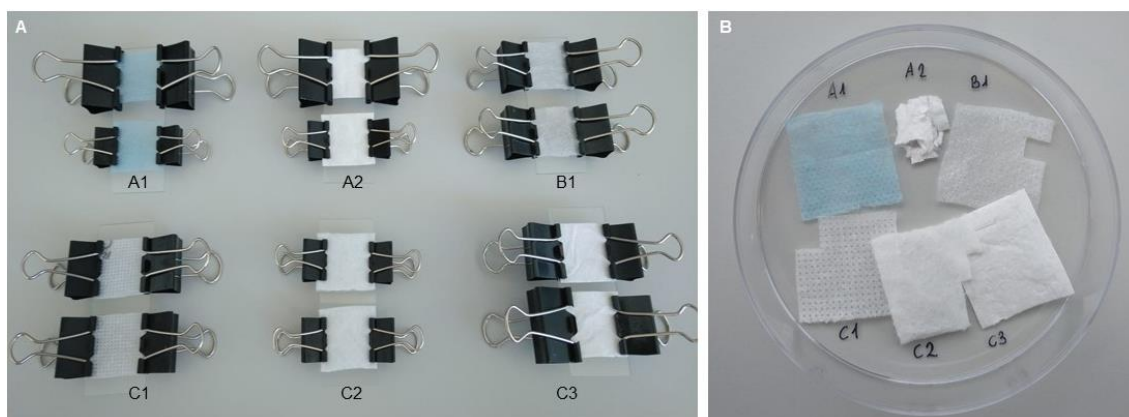


Fig. 5.24. Fotografías das mostras das capas A1, A2, B1, C1, C2, e C3 antes (A), e tras someterse a 250 horas de fotoenvellecemento acelerado (B).

Nas figuras 5.25 a 5.30 preséntanse os espectros das mostras de A1, A2, B1, C1, C2 e C3, antes de someterse ao fotoenvellecemento acelerado e tras determinadas horas de fotoenvellecemento acelerado. Igual que no caso do termoenvellecemento acelerado, o espectro da mostra de C2 non presentou grandes variacións tras o estudo, debido á alta estabilidade do material que o conforma. En cambio, no resto de mostras si se observou a aparición dun pico na rexión dos carbonilos, aínda que a altura sexa baixa, debido á curta duración do ensaio.

Destaca a oxidación da mostra da capa A2 tras 150h, cuxo pico correspondente ao carbonilo ten unha altura relativa maior á do mesmo pico nos espectros das mostras de A1, B1, e C2, tras 250h. No referente á mostra de C3, cabe comentar que a oxidación semella algo menor que nas mostras anteriores, pero que desapareceu o pico do estabilizante.

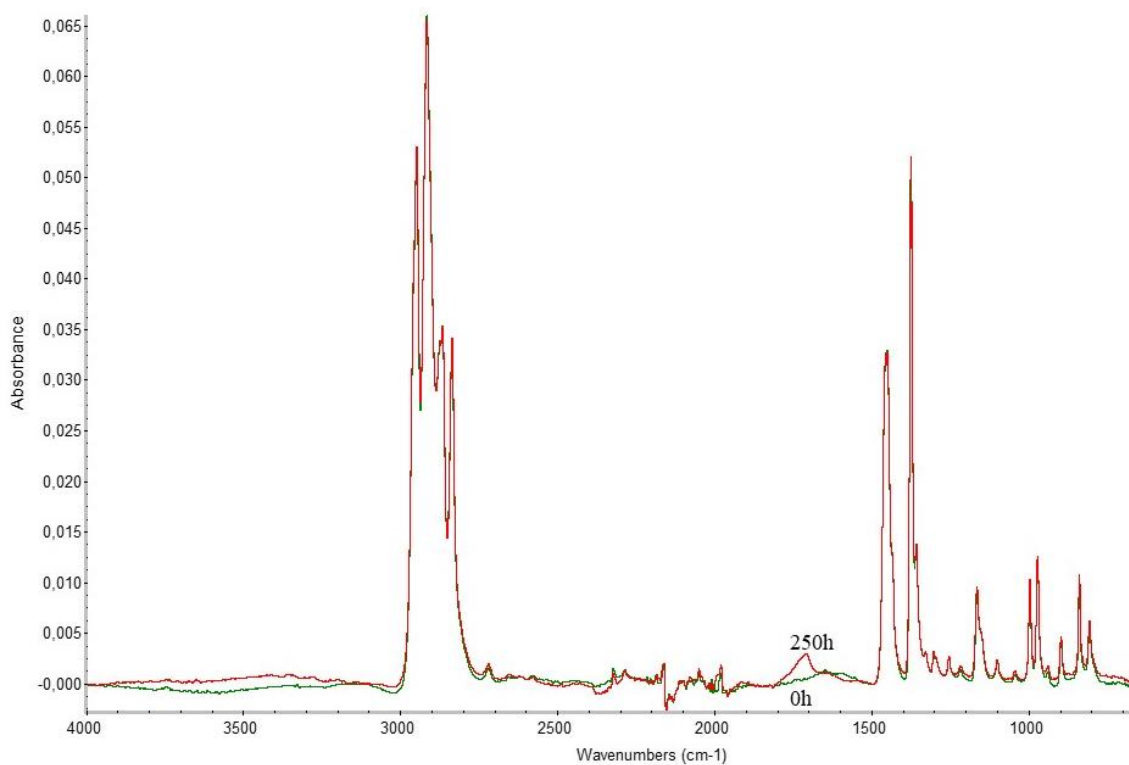


Fig. 5.25. Espectros FTIR ATR da mostra da capa A1 antes de someterse ao fotoenvelhecimento acelerado (0h) e tras 250h de fotoenvelhecimento acelerado (T controlada 24°C).

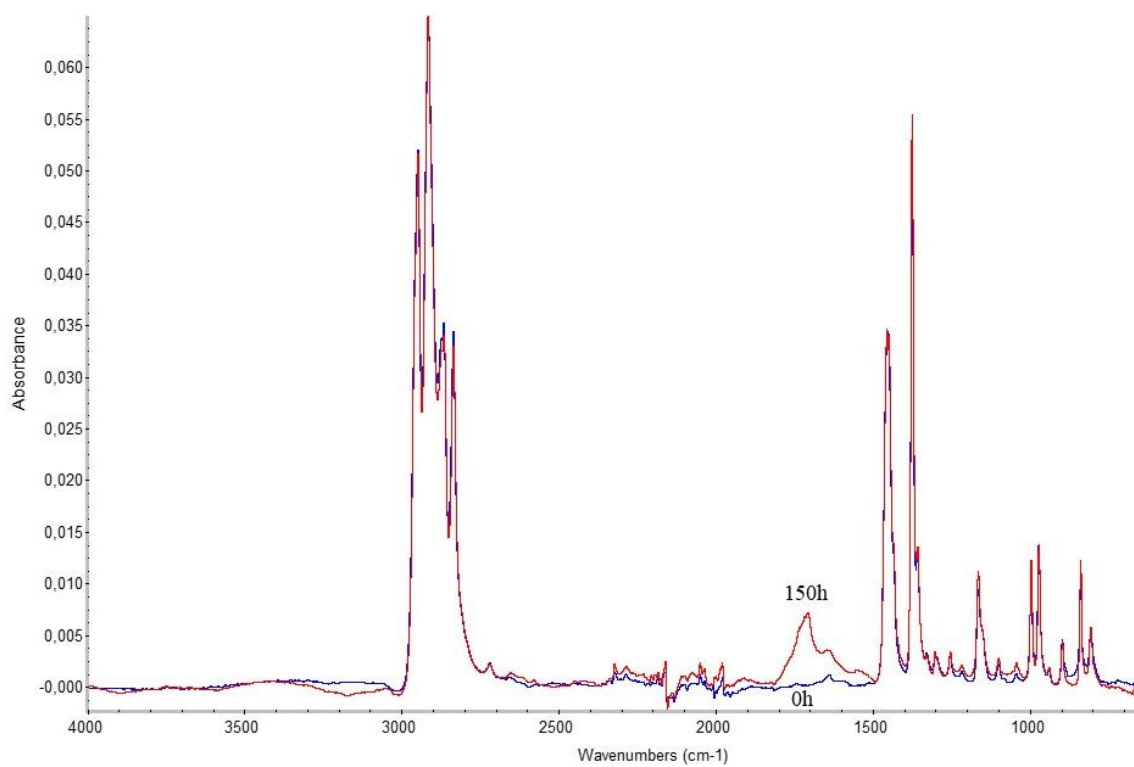


Fig. 5.26. Espectros FTIR ATR da mostra da capa A2 antes de someterse ao fotoenvelhecimento acelerado (0h) e tras 150h de fotoenvelhecimento acelerado (T controlada 24°C).

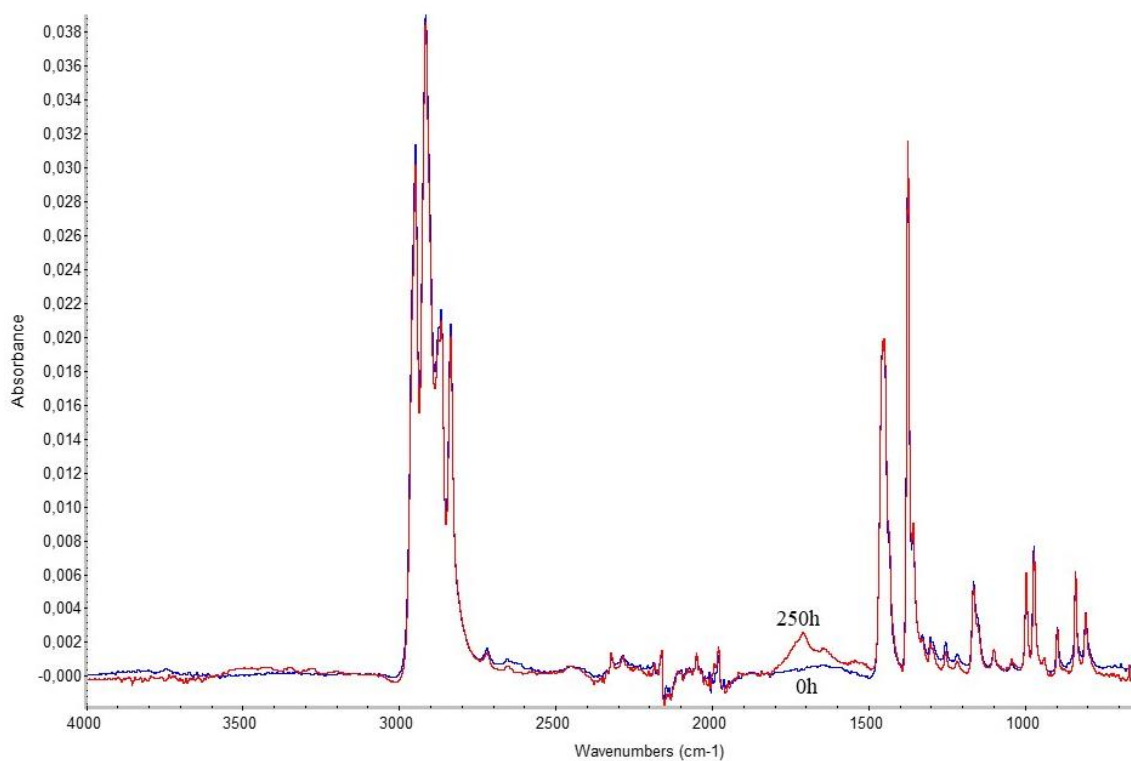


Fig. 5.27. Espectros FTIR ATR da mostra da capa B1 antes de someterse ao termoenvelhecimento acelerado (0h) e tras 250h de fotoenvelhecimento acelerado ( $T$  controlada 24°C).

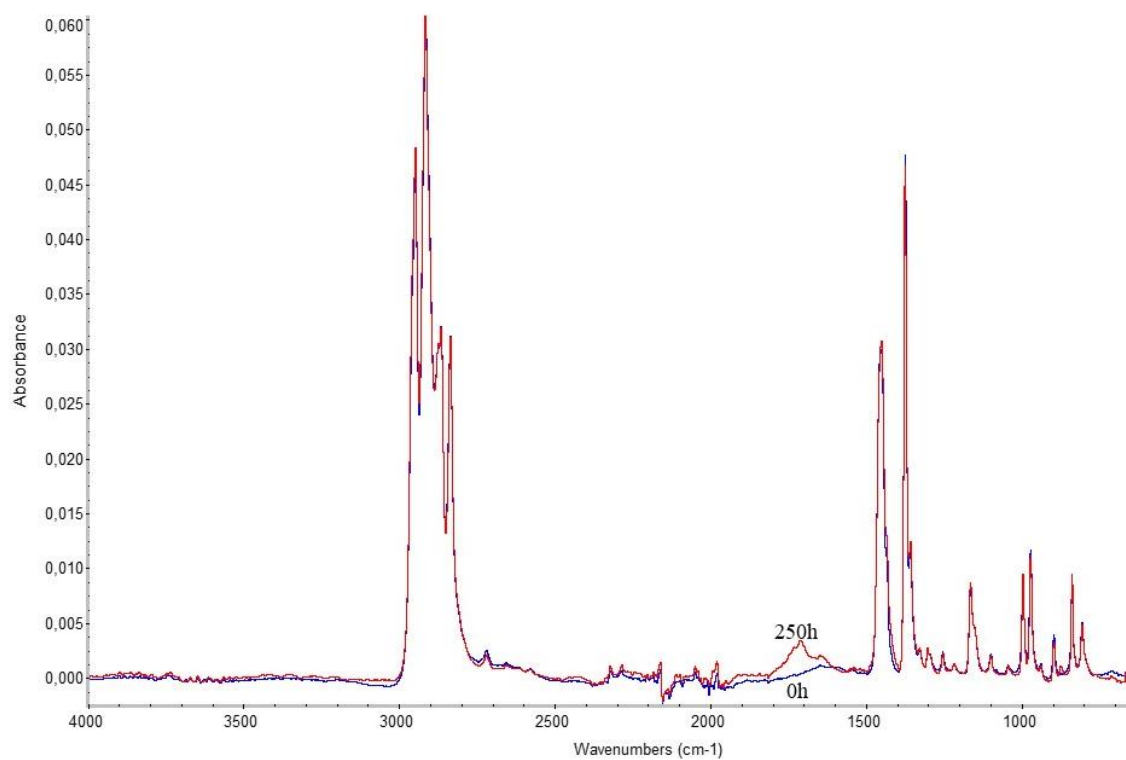


Fig. 5.28. Espectros FTIR ATR da mostra da capa C1 antes de someterse ao fotoenvelhecimento acelerado (0h) e tras 250h de fotoenvelhecimento acelerado ( $T$  controlada 24°C).

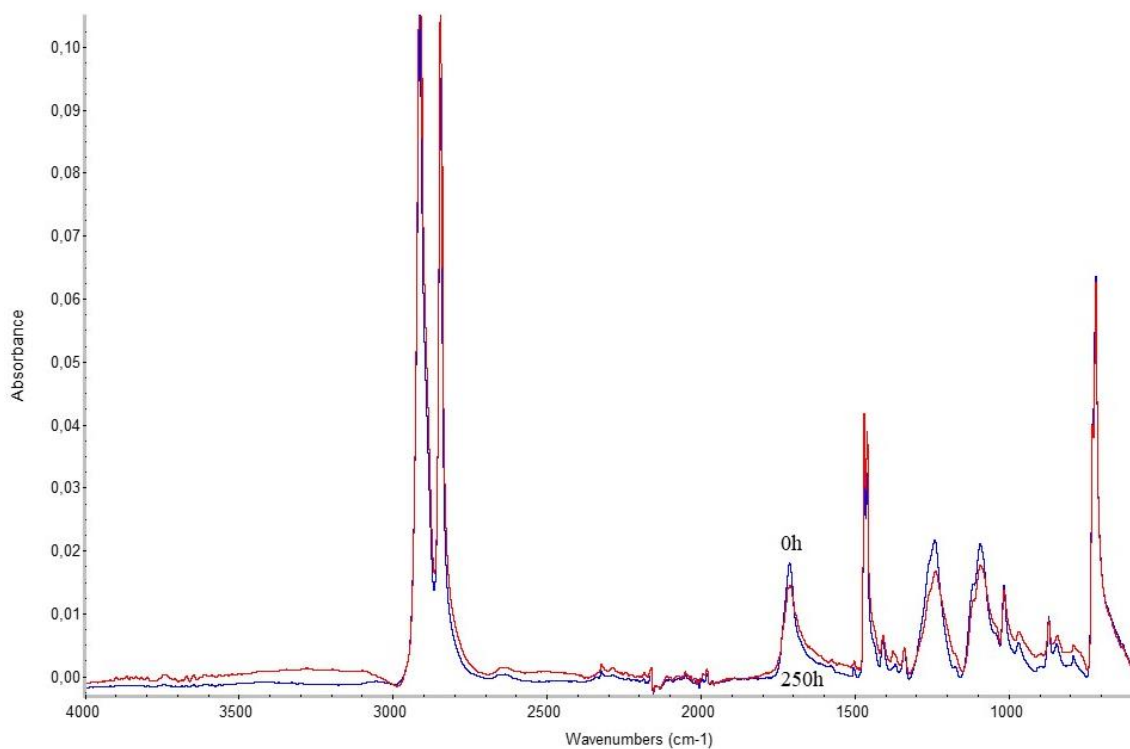


Fig. 5.29. Espectros FTIR ATR da mostra da capa C2 antes de someterse ao fotoenvelhecimento acelerado (0h) e tras 250h de fotoenvelhecimento acelerado ( $T$  controlada 24°C).

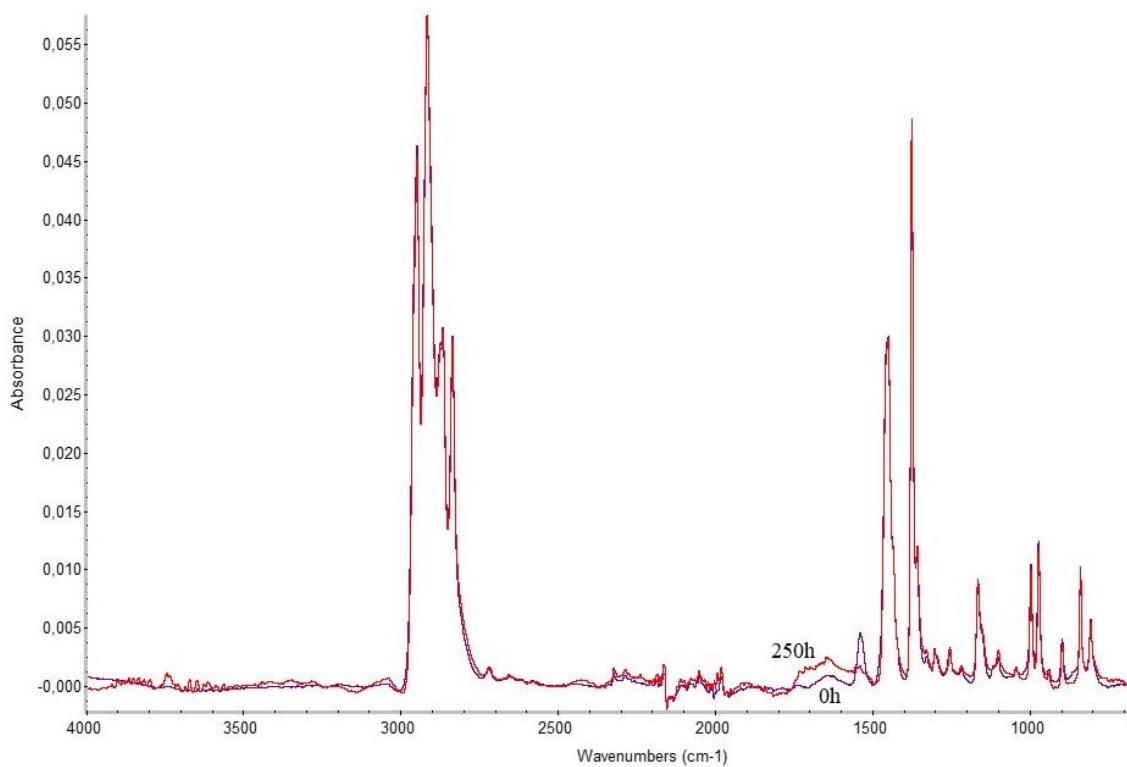


Fig. 5.30. Espectros FTIR ATR da mostra da capa C3 antes de someterse ao fotoenvelhecimento acelerado (0h) e tras 250h de fotoenvelhecimento acelerado ( $T$  controlada 24°C).



Por último, obtivéronse as temperaturas de fusión mediante DSC (táboa 5.7). A medida que aumentan os tempos de fotoenvelhecimento acelerado observouse unha tendencia ao descenso das temperaturas de fusión, máis acusada nas mostras de A1 e A2, e máis leve nas de B1, C1, e C3; no caso da mostra de C2, mantivéronse constantes. Nas DSCs a 100h e 250h da mostra de B1, apareceron dous sinais en lugar de un, o que pode indicar a presenza de dúas estruturas cristalinas diferentes.

*Táboa 5.7. Temperaturas de fusión das mostras das capas A1, A2, B1, C1, C2, e C3 antes de someterse ao fotoenvelhecimento acelerado (0h) e tras distintos tempos de fotoenvelhecimento acelerado (100h e 250h), obtidas mediante DSC.*

	Temperatura de fusión (°C)							
t(h)	A1	A2	B1		C1	C2		C3
0	166	158	165		164	132	251	154
100	152	148	151	158	159	130	251	151
250	152	143	152	159	159	130	251	151

No primeiro estudo de fotoenvelhecimento acelerado, obtivéronse os espectros IR que se amosan nas figuras 5.31 a 5.36 .

Os resultados foron semellantes aos obtidos no segundo estudo. No espectro da mostra da capa C2 tras 325h de fotoenvelhecimento acelerado non se observaron variacións considerables con respecto ao inicial, polo que non se presenta. Si apareceu un pico a  $1715\text{ cm}^{-1}$  no resto das mostras, e igual que no ensaio previo, o grao de oxidación destacou na de A2 sobre as de A1, B1, C1, e C3. Nesta última observouse tamén a desaparición do pico do estabilizante.

En cambio, se reparamos na altura dos picos correspondentes ao grupo carbonilo, vemos que neste estudo é moito maior que no anterior: a altura ás 90h é aproximadamente igual á dos espectros do segundo ensaio ás 250h. Esta maior velocidade de envelhecimento puido ser debida á acción sinérxica da luz solar ca temperatura, xa que esta é a única condición que variou entre os dous ensaios: a cámara do segundo ten un control de temperatura a  $24^{\circ}\text{C}$ , e a do primeiro a  $44^{\circ}\text{C}$ . Estes  $20^{\circ}\text{C}$  de diferenza poderían ter sido clave na maior aceleración do mecanismo de degradación.

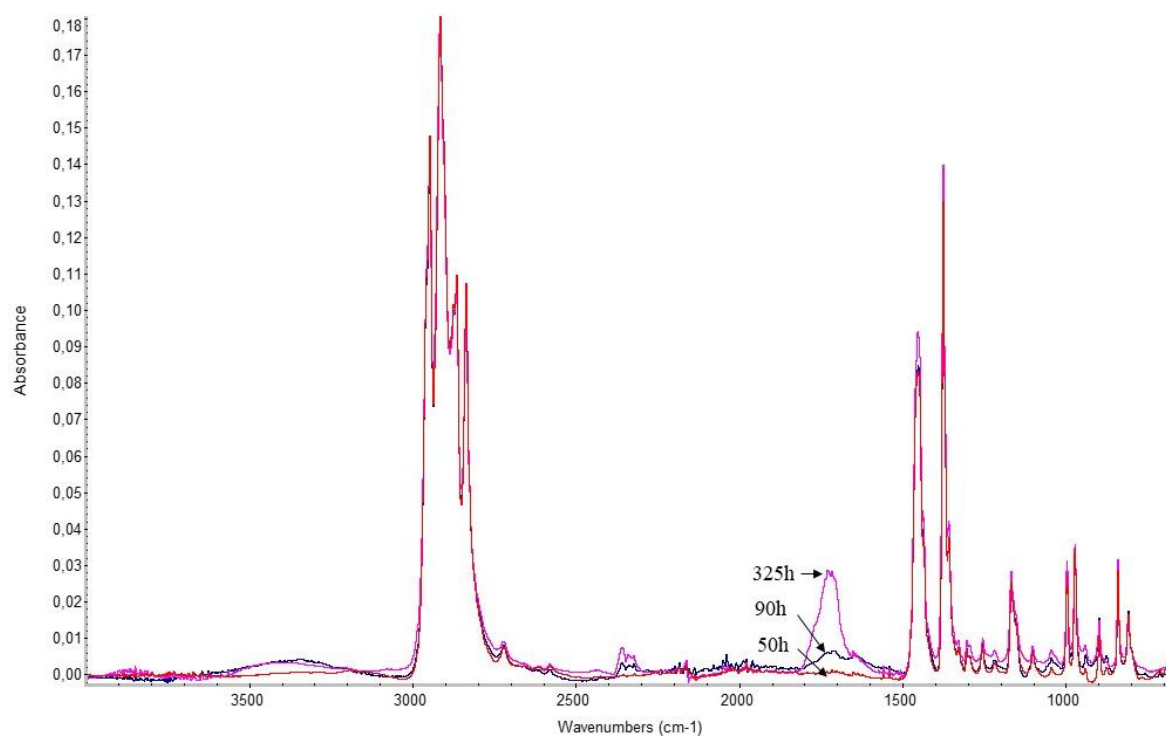


Fig. 5.31. Espectros FTIR ATR da mostra da capa A1 tras someterse a distintos tempos de fotoenvelhecimento acelerado: 50h, 90h, 325h; (T controlada 44°C).

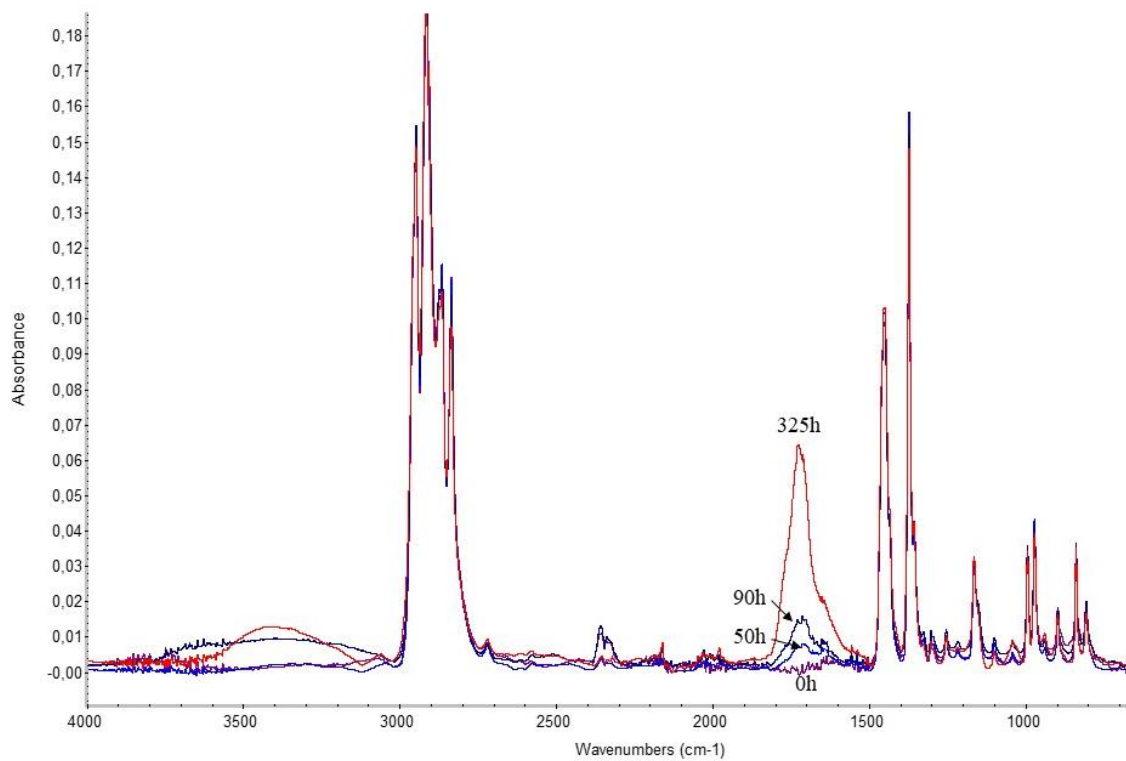


Fig. 5.32. Espectros FTIR ATR da mostra da capa A2 antes de someterse ao fotoenvelhecimento acelerado (0h) e tras distintos tempos de fotoenvelhecimento acelerado: 50h, 90h, 325h; (T controlada 44°C).



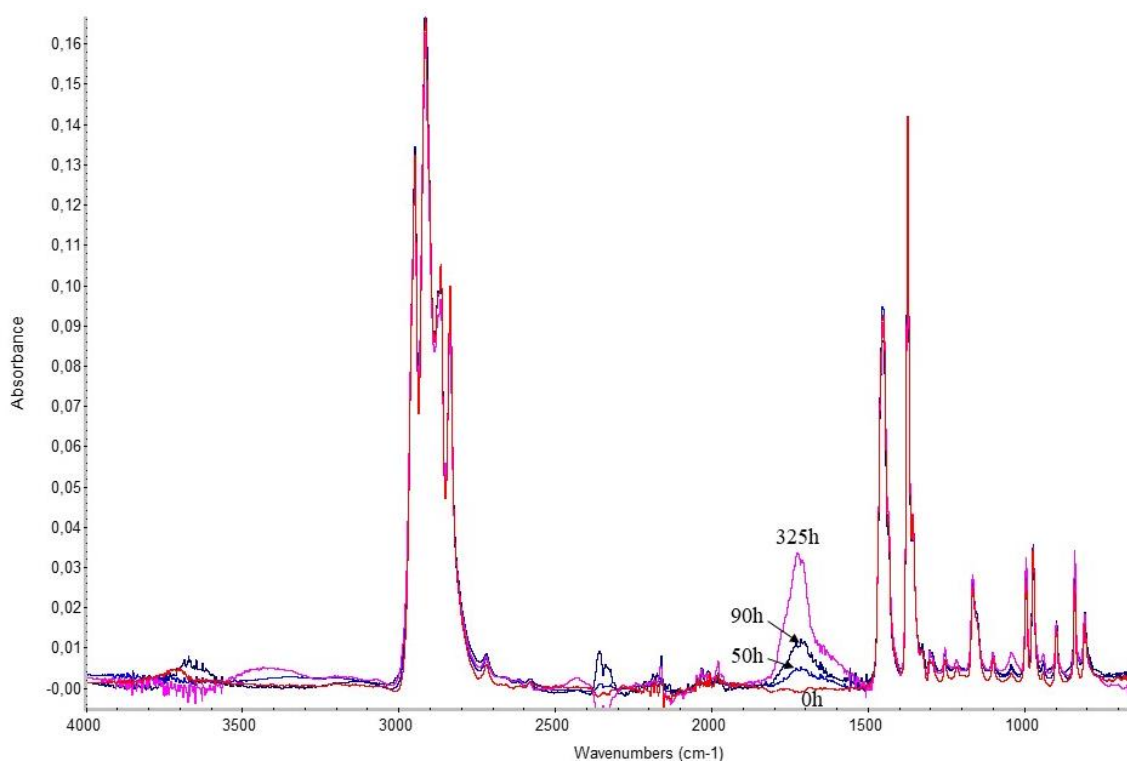


Fig. 5.33. Espectros FTIR ATR da mostra da capa B1 antes de someterse ao fotoenvelhecimento acelerado (0h) e tras distintos tempos de fotoenvelhecimento acelerado: 50h, 90h, 325h; (T controlada 44°C).

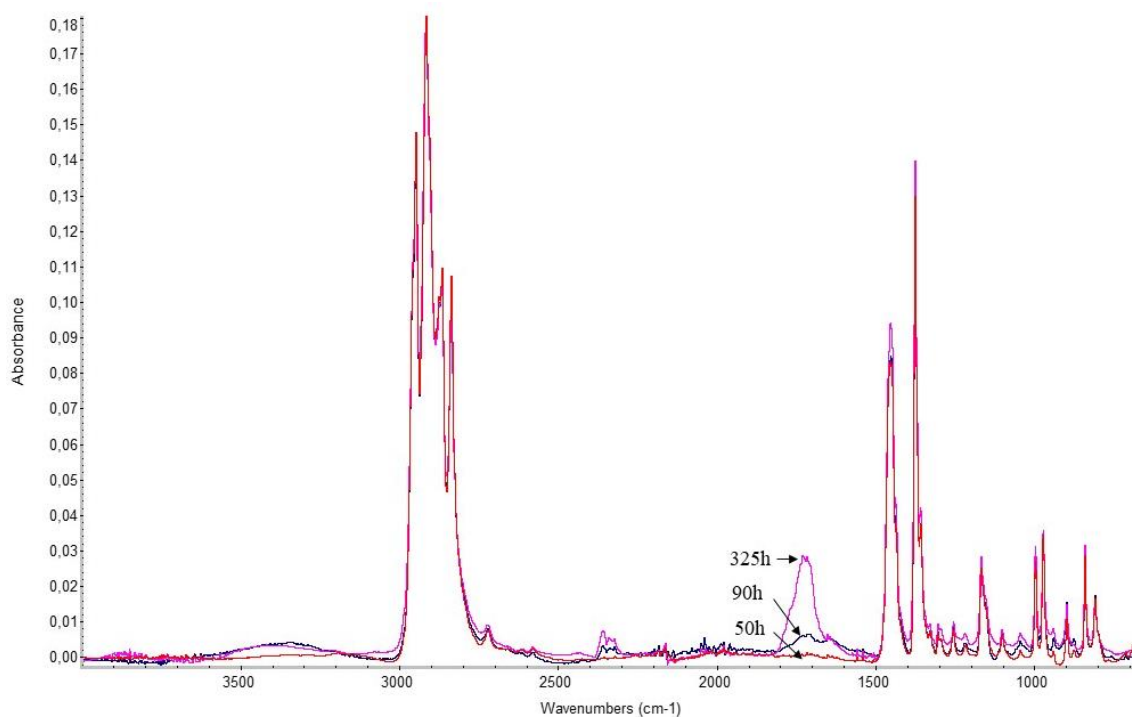


Fig. 5.34. Espectros FTIR ATR da mostra da capa C1 tras someterse a distintos tempos de fotoenvelhecimento acelerado: 50h, 90h, 325h; (T controlada 44°C).

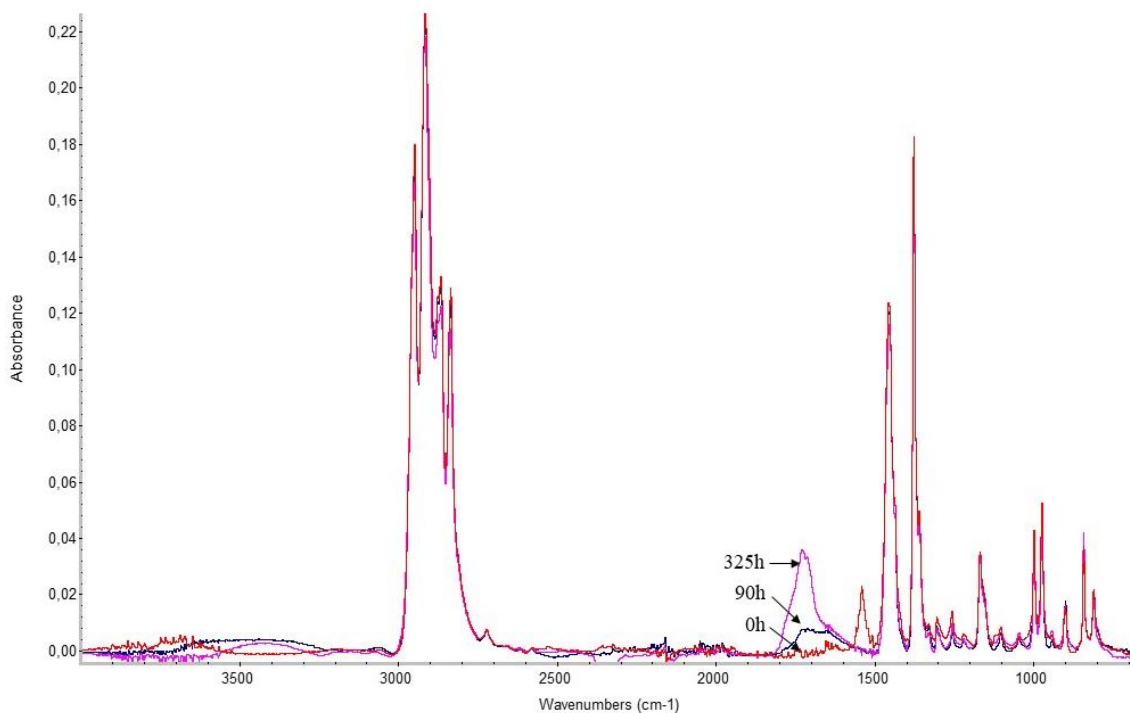


Fig. 5.35. Espectros FTIR ATR da mostra da capa C3 antes de someterse ao fotoenvelhecimento acelerado (0h) e tras distintos tempos de fotoenvelhecimento acelerado: 90h, 325h; (T controlada 44°C).

### 5.3 Envelhecimento no medio natural

Co fin de establecer unha relación entre os tempos de degradación no medio e os tempos de degradación dos estudos de envelhecimento acelerado, máscaras dos modelos A e B foron dispostas nun ambiente exterior, no que estiveron expostas ao clima primaveral galego.



Fig. 5.36. Máscaras dos modelos A e B fixadas nunha escaleira, ca capa exterior (A1 e B1, respectivamente) cara arriba, para ficar expostas ao clima.

As máscaras fixéronse con cinta de embalaxe nunha escaleira exterior de baldosa con orientación Sur, na que permaneceron dende o 10 de abril ata o 20 de Xuño de 2021 (aproximadamente 1700h). Tras a súa retirada, as máscaras foron cortadas, e mostras das capas A1 e A2 (do modelo A), e B1 (do modelo B), foron analizadas mediante colorimetría e espectroscopia FTIR. É importante remarcar que a capa A2 non estivo exposta de igual modo que nos ensaios que se fixeron no laboratorio, xa que as máscaras se colocaron enteiras, sen separar por capas.

Os valores de  $\Delta E$  (táboa 5.8) obtidos foron, en todas as capas, menores a 1.

*Táboa 5.7. Valores de  $\Delta E$  para as capas A1, A2, B1, tras 1700h de exposición ao medio.*

	A1	A2	B1
$\Delta E$	0,84	0,04	0,76

Unha vez obtidos os espectros FTIR, estes comparáronse cos resultantes do primeiro estudo de fotoenvellecemento acelerado. Esta decisión foi tomada debido a que se sabe que, no medio natural, a luz é un factor máis determinante que a temperatura, e a que, neses escaleiras de baldosa, cando a radiación incide intensamente, nas horas de máis luz, a temperatura é máis próxima aos 44°C da cámara SUNTEST CPS+ que aos 24°C da SUNTEST XLS+.

Nas figuras 5.37 a 5.39, preséntanse os espectros FTIR das capas A1, A2, e B1 envellecidas 1700h no medio exterior xunto cos das mostras das mesmas capas que se someteron ao primeiro ensaio de fotoenvellecemento a 90h e 325h. Observouse que para as capas A1 e A2, o envellecemento correspondente a 1700h de exposición ao clima primaveral galego se equipara a un período de fotoenvellecemento acelerado de entre 90h e 325h a 44°C. Os resultados da capa A2 no exterior foron sorprendentes, xa que esta non estivo exposta á radiación, o cal suxire un maior efecto da temperatura no envellecemento. Na capa B1, o envellecemento correspondente ás 1700h de exposición ao clima mencionado equipárase aproximadamente a 90h de fotoenvellecemento acelerado a 44°C. Isto quere dicir que a aceleración do envellecemento desta capa na cámara é maior que o das capas A1 e A2 nas mesmas condicións.

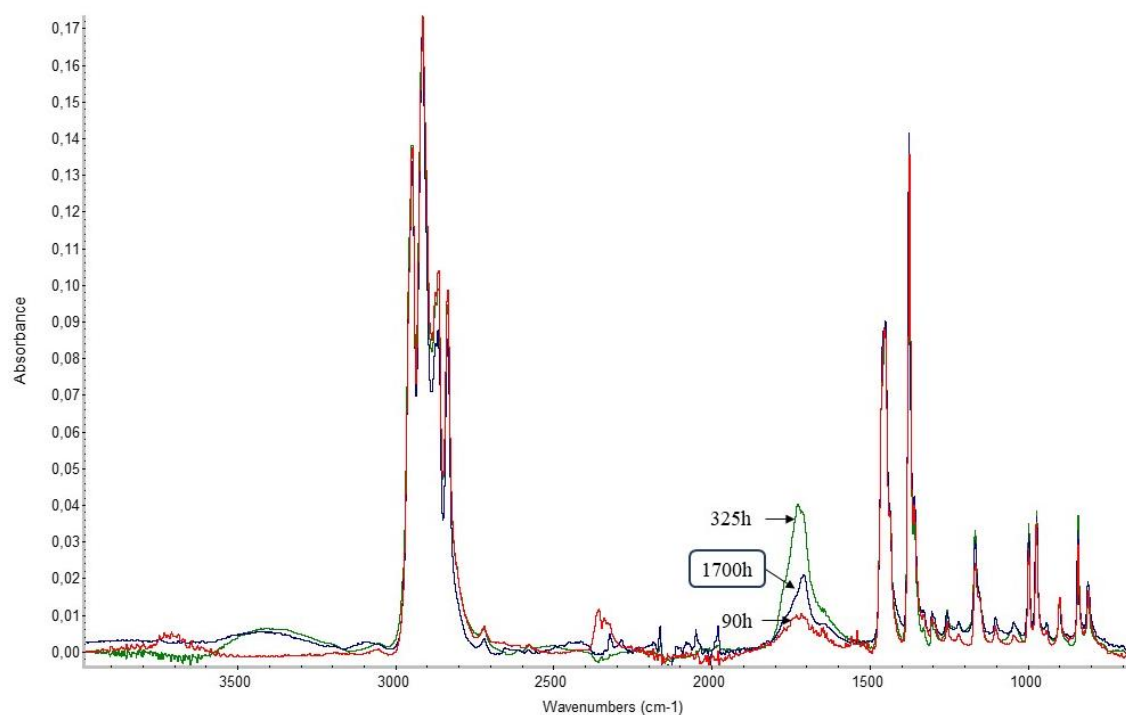


Fig. 5.37. Espectros FTIR ATR da mostra da capa A1 tras 90h e 325h de fotoenvelhecimento acelerado ( $T$  controlada  $44^{\circ}\text{C}$ ), xunto co espectro da capa A1 da máscara envellecida no medio exterior durante 1700h.

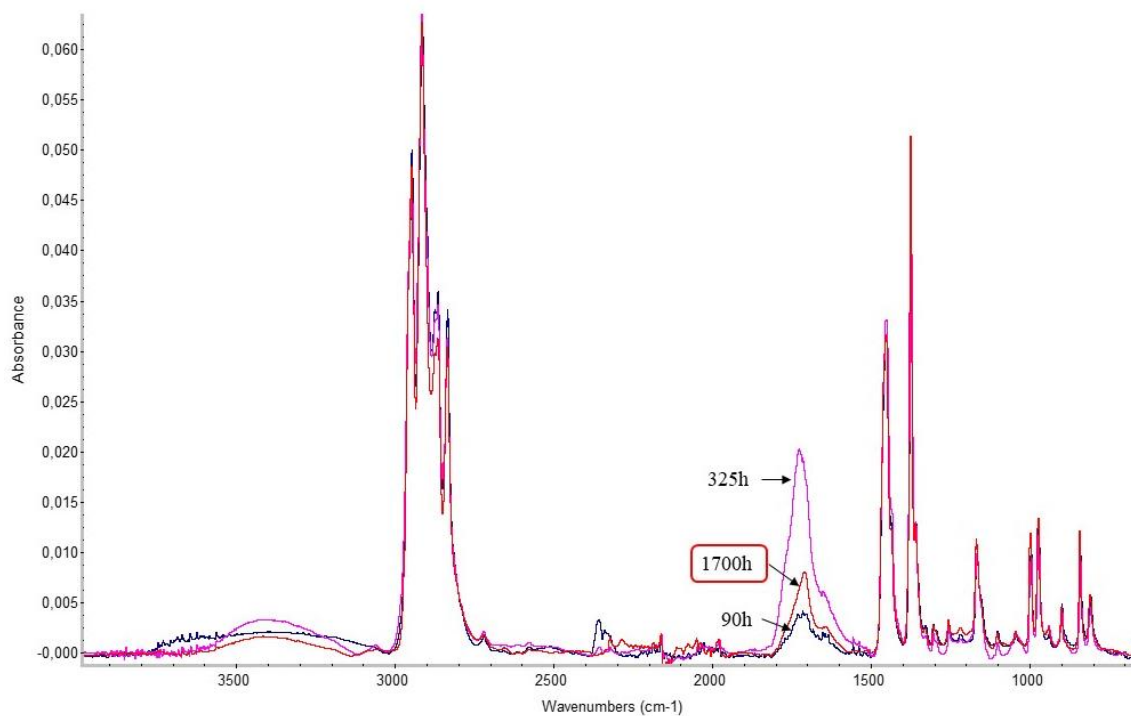


Fig. 5.38. Espectros FTIR ATR da mostra da capa A2 tras 90h e 325h de fotoenvelhecimento acelerado ( $T$  controlada  $44^{\circ}\text{C}$ ), xunto co espectro da capa A2 da máscara envellecida no medio exterior durante 1700h.

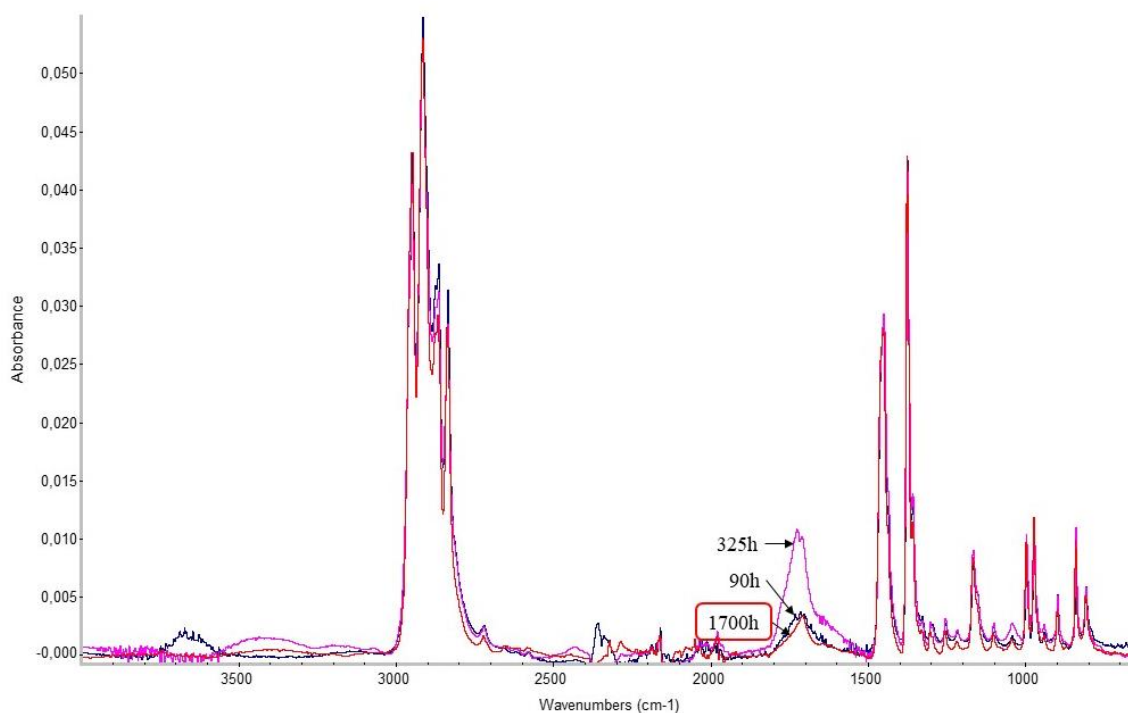
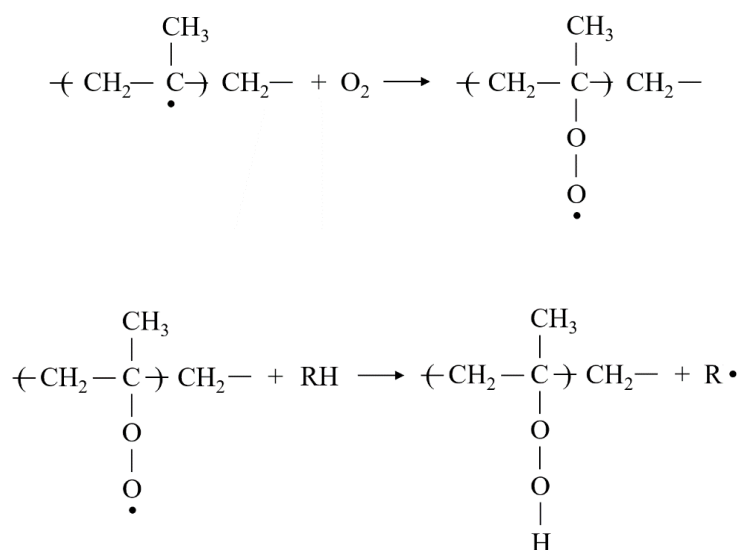


Fig. 5.39. Espectros FTIR ATR da mostra da capa B1 tras 90h e 325h de fotoenvelhecimento acelerado ( $T$  controlada  $44^{\circ}\text{C}$ ), xunto co espectro da capa B1 da máscara envellecida no medio exterior durante 1700h.

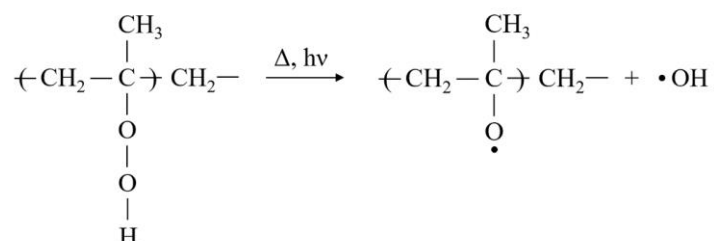
#### 5.4 Mecanismo de oxidación

Sobre a base de todos os resultados obtidos, seguindo os procesos de envelhecimento acelerado das diferentes capas das máscaras, púidose propoñer un mecanismo de oxidación do compoñente principal, o PP.

Os radicais formados por acción da enerxía mecánica, a enerxía térmica ou a radiación reaccionan co osíxeno, dando lugar a hidroperóxidos.



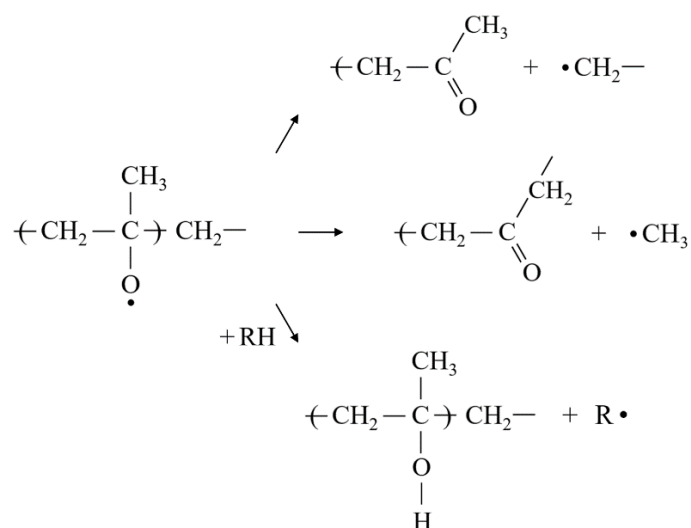
Estes poden escindir-se, formando radicais alcoxi e hidroxilo.



Os radicais hidroxilo poden captar un hidróxeno da cadea, dando lugar á formación de máis radicais e á perda de dous H do polímero, en forma de auga.

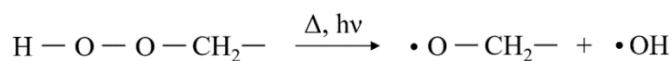
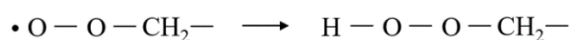
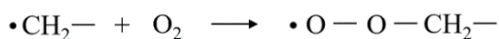


Os radicais alcoxi poden dar lugar á formación de carbonilos (xa sexa na cadea, ou terminais) ou grupos alcohol, e de outros radicais.

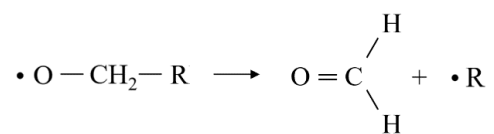


Estes carbonilos son os que se detectan mediante espectroscopia FTIR. Os espectros suxiren, polo tanto, que o camiño menos favorable é o da formación de alcohois.

Ademais, os radicais formados poden captar un H da cadea, reaccionar entre si para dar lugar á terminación, ou reaccionar de novo co osíxeno, xerando hidroperóxidos e os posteriores radicais alcoxi e hidroxilo, como se ve a continuación.



Deste modo, pódense formar novos grupos carbonilo (que, se son de baixo peso molecular e por tanto volátiles, contribúen á perda de peso), e radicais, que volven reaccionar, perpetuando a oxidación do polímero.



## **6. CONCLUSIÓNS**

### **6.1 Conclusións**

Tras analizar todos os datos, chegouse á conclusión de que as máscaras ficarán pouco tempo visibles no ambiente, xa que as distintas capas se fragmentarán rapidamente (con excepción da capa C2, formada por PET e PE); en cambio, os pequenos anacos de máscara, permanecerán máis tempo. Propúxose un mecanismo de oxidación do compoñente principal, o PP. Estudos máis exhaustivos serían requiridos para poder concretar os períodos de tempo dos que se está a falar, así como para coñecer as consecuencias da presenza destes fragmentos no medio, e o seu porvir.

### **6.2 Conclusiones**

Tras analizar todos los datos, se llegó a la conclusión de que las mascarillas permanecerán poco tiempo visibles en el ambiente, ya que las distintas capas se fragmentarán rápidamente (con excepción de la capa C2, formada por PET y PE); en cambio, los pequeños trozos de mascarilla permanecerán más tiempo. Se propuso un mecanismo de oxidación del componente principal, el PP. Estudios más exhaustivos serían requeridos para poder concretar los períodos de tiempo de los que se habla, así como para conocer las consecuencias de la presencia de estos fragmentos en el medio, y su porvenir.

### **6.3 Conclusions**

After analysing all the data, it was concluded that masks will only remain visible in the environment for a short time, since the different layers will break rapidly (except for layer C2, made out of PET and PE); however, small pieces of mask will remain for a longer time. An oxidation mechanism for the main component, PP, was proposed. More thorough studies are required in order to specify the length of those periods of time, and to know the consequences of the presence of these mask pieces in the environment, and their fate.



## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] La OMS caracteriza a COVID-19 como una pandemia - OPS/OMS | Organización Panamericana de la Salud. Consultado o 8/6/2021 de <https://www.paho.org/es/noticias/11-3-2020-oms-caracteriza-covid-19-como-pandemia>
- [2] Armentano, I., Barbanera, M., Carota, E., Crognale, S., Marconi, M., & Rossi, S. et al. (2021). Polymer Materials for Respiratory Protection: Processing, End Use, and Testing Methods. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(2), 531-548. doi: 10.1021/acsapm.0c01151
- [3] Fadare, O., & Okoffo, E. (2020). Covid-19 face masks: A potential source of microplastic fibers in the environment. *Science Of The Total Environment*, 737, 140279. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140279
- [4] Prata, J., Silva, A., Walker, T., Duarte, A., & Rocha-Santos, T. (2020). COVID-19 Pandemic Repercussions on the Use and Management of Plastics. *Environmental Science & Technology*, 54(13), 7760-7765. doi: 10.1021/acs.est.0c02178
- [5] Gewert, B., Plassmann, M., & MacLeod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(9), 1513-1521. doi: 10.1039/c5em00207a
- [6] Geyer, R. (2020). Chapter 2: Production, use, and fate of synthetic polymers. In T. M. Letcher (Ed). *Plastic Waste and Recycling* (pp.13-32). Academic Press. doi: 10.1016/B978-0-12-817880-5.00002-5
- [7] Areizaga, J., Cortázar, M., Elorza, J., & Iruin, J. (2002). *Polímeros* (Cap. 1.). SINTESIS EDITORIAL.
- [8] Hosler, D., Burkett, S., & Tarkanian, M. (1999). Prehistoric Polymers: Rubber Processing in Ancient Mesoamerica. *Science*, 284(5422), 1988-1991. doi: 10.1126/science.284.5422.1988
- [9] Jensen, W. (2008). The Origin of the Polymer Concept. *Journal Of Chemical Education*, 85(5), 624-625. doi: 10.1021/ed085p624
- [10] Stahl, G. (1981). *Polymer science overview* (pp. 25-26). Washington, D.C.: American Chemical Society.

- [11] Polymer. (2021). Consultado o 10/6/2021, de <https://www.chemieurope.com/en/encyclopedia/Polymer.html>
- [12] Areizaga, J., Cortázar, M., Elorza, J., & Iruin, J. (2002). *Polímeros* (Cap. 14.). SINTESIS EDITORIAL.
- [13] Grassie, N., & Scott, G. (1988). *Polymer degradation & stabilisation*. (pp. 1). Cambridge [England]: Cambridge University Press.
- [14] Allen, N., & Edge, M. (1992). *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation* (pp. 1-2). Elsevier Science Publishers.
- [15] Chinta, S., & Shridhar, D. (2014). Types of Surgical mask: A perspective. *Indian Journal Of Science*, 10(23), 7-9.
- [16] Aslanzadeh, S., & Kish, M. (2005). Photodegradation of polypropylene thermal bonded non-woven fabric. *Polymer Degradation And Stability*, 90(3), 461-470. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.009
- [17] Richaud, E., Farcas, F., Divet, L., & Paul Benneton, J. (2008). Accelerated ageing of polypropylene geotextiles, the effect of temperature, oxygen pressure and aqueous media on fibers—Methodological aspects. *Geotextiles And Geomembranes*, 26(1), 71-81. doi: 10.1016/j.geotexmem.2007.01.004
- [18] Marek, A., Kaprálková, L., Schmidt, P., Pflieger, J., Humlíček, J., Pospíšil, J., & Pilař, J. (2006). Spatial resolution of degradation in stabilized polystyrene and polypropylene plaques exposed to accelerated photodegradation or heat aging. *Polymer Degradation And Stability*, 91(3), 444-458. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.048
- [19] Sang, T., Wallis, C., Hill, G., & Britovsek, G. (2020). Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions. *European Polymer Journal*, 136. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109873